ORSAY
n° d'ordre 3259

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR 3ème CYCLE

Spécialités : PHYSIQUE DES GAZ ET DES PLASMAS

par

Jérôme PERREAU

ETUDE DU POTENTIEL D'INTERACTION DE L'HELIUM NEUTRE AVEC DES SURFACES DE CUIVRE PAR DIFFRACTION D'UN FAISCEAU D'ENERGIE THERMIQUE

Soutenue le 1er juillet 1982, devant la Commission d'Examen

MM.	M. FITAIRE	Président
	C. MANUS	Examinateurs
	J. LAPUJOULADE	
	J.R. MANSON	
	C. SEBENNE	

ERRATA

page 30 approximation de Born /21, 22/

LE TITRE DE DOCTEUR 3ème CYCLE

Spécialités : PHYSIQUE DES GAZ ET DES PLASMAS

par

Jérôme PERREAU

ETUDE DU POTENTIEL D'INTERACTION DE L'HELIUM NEUTRE AVEC DES SURFACES DE CUIVRE PAR DIFFRACTION D'UN FAISCEAU D'ENERGIE THERMIQUE

Soutenue le 1er juillet 1982, devant la Commission d'Examen

MM.	M. FITAIRE	Président
	C. MANUS	
	J. LAPUJOULADE	Examinateurs
	J.R. MANSON	
	C. SEBENNE	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I. OBSERVATION DE LA DIFFRACTION

1 - Description de l'expérience..... 1

1.1. production du faisceau atomique..... 1

1.2. système de pompage..... 3

1.3. détecteur à stagnation..... 4

2 - Structure cristalline des faces 110, 113 et 115... 4

3 - Diffraction d'une onde plane..... 6

4 - Diffraction sur les faces 110, 113 et 115..... 9

4.1. condition d'obtention des lobes de réflexion. 9

4.2. lobes de réflexion sur les faces 110, 113 et 115..... 10

4.3. correction instrumentale..... 12

FIGURES 1 A 9

II. MODELES THEORIQUES UTILISES

1 - Equation intégrale de la diffusion..... 14

2 - Potentiel du mur dur corrugué..... 16

2.1. mur dur sans puits..... 16

2.2. mur dur avec un puits..... 17

3 - Potentiel de Morse corrugué..... 21

FIGURE 10

III. RESONANCES AVEC LES ETATS LIES DU PUITS DE POTENTIEL

1 - Introduction..... 22

2 - Niveau d'énergie..... 23

3 - Ajustement avec le potentiel 9-3 et avec le potentiel de Morse..... 25

FIGURES 11 A 24

IV. ANALYSE QUANTITATIVE DES PICS DE DIFFRACTION

1 - Correction de l'atténuation thermique..... 29

1.1. facteur de Debye-Waller..... 29

1.2. extrapolation à 0 K - unitarité..... 33

2 - Comparaison des résultats expérimentaux avec les modèles théoriques. Profil de corrugation..... 35

2.1. face 110..... 37

2.2. face 113..... 41

2.2.1. corrugation à une dimension..... 41

2.2.2. corrugation à deux dimensions..... 43

3 - Etude des résonances sur la face 113 à 21 meV.... 44

3.1. profil des résonances..... 44

3.2. modèle du mur dur avec un puits..... 46

3.3. potentiel de Morse..... 47

3.4. discussion et conclusion..... 49

FIGURES 25 A 49

CONCLUSION

APPENDICE I : réseau réciproque des faces étudiées.. 56

APPENDICE II : correction instrumentale des coefficients de réflexion..... 60

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 71

INTRODUCTION

La diffraction d'un faisceau d'atomes neutres d'énergie thermique est une des méthodes expérimentales pour étudier une surface, du point de vue de la caractérisation de la structure cristallographique (étude de couche chimisorbée, défauts de structure) et aussi du point de vue des échanges d'énergie entre l'atome incident et les phonons de surface du cristal.

L'étude cristallographique se fait en observant la rétrodiffusion élastique des atomes incidents. On choisit des atomes de gaz rares qui sont chimiquement inactifs (la capture des atomes incidents par la surface est négligeable). Parmi les gaz rares, l'hélium est très utilisé en raison de sa faible masse qui minimise la diffusion inélastique. La technologie des jets supersoniques permet d'obtenir des faisceaux d'atomes quasi-monocinétiques avec une énergie thermique comprise entre 50 et 300 meV environ. Vu les énergies mises en jeu , les atomes incidents sont dans leur état fondamental électronique avant et après la rétrodiffusion par la surface. D'autre part, la collision est limitée à la première couche atomique de la surface, ce qui représente un avantage par rapport à d'autres moyens d'investigation comme la diffraction des électrons lents par exemple.

La longueur d'onde de de Broglie associée aux particules incidentes est de l'ordre de l'angström, c'est-à-dire comparable aux dimensions caractéristiques des surfaces monocristallines étudiées. La collision doit donc être traitée de manière quantique. Grâce aux progrès dans la technologie de l'ultravide il est possible de maintenir les surfaces propres et de ce fait on observe bien maintenant la diffrac-

tion de l'onde de de Broglie sur des surfaces relativement réactives telles que les surfaces métalliques.

Ce travail est consacré à l'étude de la collision élastique d'un atome d'hélium sur différentes surfaces de cuivre. Il n'existe pas actuellement de méthode de calcul fiable du potentiel d'interaction du système atome neutre-surface à partir de la répartition spatiale des densités de charges électriques des deux constituants du système. On utilise en fait des modèles pour interpréter les résultats expérimentaux de diffraction et l'objet principal de ce travail a été de comparer les mesures avec les prédictions de deux modèles théoriques : le modèle du mur dur corrugué (analogue au modèle des sphères dures pour les collisions binaires) et le modèle du potentiel exponentiel corrugué.

La solution de l'équation de Schrödinger avec le mur dur corrugué est connue depuis environ sept ans et est maintenant devenue classique. En revanche la solution exacte de l'équation de Schrödinger avec le modèle exponentiel, et plus précisément avec un potentiel de Morse corrugué, n'est connue que depuis peu. Les expériences de diffraction de l'hélium sur une surface de cuivre ont permis de mettre en évidence que le mur dur corrugué est une approximation trop grossière pour expliquer correctement la diffraction d'atomes neutres sur des surfaces métalliques.

Au chapitre I nous décrivons qualitativement la diffraction obtenue sur la face (110) et les faces vicinales (faces à marches) (113) et (115) du cuivre. La description des modèles théoriques utilisés est donnée au chapitre II et la comparaison avec les résultats expérimentaux est faite au chapitre IV.

CHAPITRE I

OBSERVATION DE LA DIFFRACTION

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547326_0025

1. DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE

Le schéma de principe est représenté à la figure 1. L'ensemble est réalisé en acier inoxydable et la chambre principale d'expérience (diamètre : 1,2 mètre, hauteur : 0,35 mètre) est évacuée par un système de pompage qui permet d'atteindre un vide limite de l'ordre de 5.10^{-11} Torr.

1.1. PRODUCTION DU FAISCEAU ATOMIQUE

Le jet supersonique d'hélium est créé par une source du type Campargue [1]. Ce type de jet est très utilisé car il permet d'avoir un flux de particules très important ($\simeq 10^{18}$ à 10^{20} atomes/stéradian) avec des distributions de vitesse et angulaire très étroites.

Le jet est produit par détente du gaz dans le vide de la première chambre, à la sortie de la tuyère, constituée par un tube capillaire (diamètre : 0,1 mm). Cette chambre est évacuée par un pompage différentiel, obtenu par une pompe roots ayant une vitesse de pompage de 500 l/s.
Un orifice, appelé écorceur, délimite axialement une partie de ce faisceau, qui entre à ce moment là en régime moléculaire. Le faisceau atomique résultant aura alors les propriétés thermodynamiques du jet au niveau de l'écorceur. La deuxième chambre est également évacuée, mais par une pompe turbomoléculaire ayant une vitesse de pompage de 250 l/s. Ensuite, le faisceau passe par le collimateur avant d'entrer dans la chambre principale (Figure 1).

On montre [1] que la température T_2 du jet est liée à la température T_o du gaz dans le réservoir par la relation

$$\frac{T_o}{T_2} \simeq \frac{\gamma - 1}{2} M^2$$

avec :

γ : rapport des chaleurs spécifiques ; $\gamma = 5/3$ pour les gaz monoatomiques,

M : nombre de Mach.

L'expression ci-dessus montre que la détente refroidit le faisceau et gèle son mouvement thermique lorsque le nombre de Mach prend des valeurs assez élevées (dans notre cas $M \simeq 60$). Par conséquent, la largeur de la distribution de vitesse est réduite considérablement.

D'autre part, l'énergie moyenne E_i en flux est donnée par la relation [1] :

$$E_i = \frac{\gamma}{\gamma - 1} kT_o$$

c'est-à-dire dans notre cas pour l'hélium :

$$E_i = \frac{5}{2} kT_o$$

On a alors la possibilité de modifier l'énergie incidente du faisceau en faisant varier la température T_o du gaz dans le réservoir. Dans notre expérience on peut obtenir deux énergies : une pour $T_o = 300$ K ($F_i = 63$ meV) et une pour $T_o = 100$ K en faisant circuler de l'azote liquide dans le réservoir ($E_i = 21$ meV).

On représente la distribution de vitesse du jet supersonique par une maxwellienne translatée [1] :

$$f(v,\bar{v}) = C\, v^3 e^{-\left(\frac{v - \bar{v}}{\alpha}\right)^2}$$

α caractérise la dispersion en vitesse du jet. Cette représentation concerne la direction de l'axe du faisceau. On verra par la suite comment on obtient la valeur du rapport $\bar{v}/\alpha$.

L'ouverture angulaire est déduite de la position géométrique de la source du faisceau et du collimateur. Sa section droite peut être représentée par une fonction trapèze

isocèle $g(\theta_i, \overline{\theta}_i)$ avec ses côtés correspondant à un effet de pénombre. La grande base du trapèze fait 0,25° et la petite base 0,09°.

La distance entre la tuyère et l'écorceur est réglable pendant le fonctionnement. Cette distance, ainsi que la pression d'hélium dans le réservoir, ont été optimisées pour chaque énergie du faisceau en vue d'avoir le flux maximum.

Le tableau suivant résume les propriétés du jet supersonique pour les deux énergies disponibles :

Faisceau d'hélium	Haute énergie	Basse énergie
énergie moyenne en meV	63	21
température T_o du gaz dans le réservoir (°K)	300	100
vitesse d'entrainement $\overline{v}$ en cm/s	$1,75.10^5$	$1,01.10^5$
vecteur d'onde k_i en $Å^{-1}$	11	6,4
longueur d'onde λ en Å	0,57	1
rapport $\overline{v}/\alpha$	40	35

1.2. SYSTEME DE POMPAGE

Un vide très poussé est nécessaire pour observer la diffusion des atomes neutres sur une surface. L'ultravide est assuré dans la chambre principale d'expérience par deux pompes cryogéniques type CM500 de l'Air Liquide (vitesse de pompage : 5000 l/s). Ces deux cryopompes sont destinées à évacuer le gaz résiduel de l'enceinte, mais comme elles n'assurent pas le pompage de l'hélium pendant les expériences de diffusion on monte en série sur chacune deux pompes turbomoléculaires Pfeiffer TPu 2000 (vitesse de pompage : 2000 l/s). Compte tenu des conductances de raccordement des pompes, on obtient finalement une vitesse de pompage de

1200 l/s pour les deux pompes turbomoléculaires. Le vide primaire est donné par un pompage auxilaire commun aux deux colonnes de pompage du vide secondaire.

Après étuvage de la chambre principale (300°C pendant 48 heures) l'atmosphère résiduelle est composée essentiellement par H_2, CO, CH_4 et H_2O.

1.3. DETECTEUR A STAGNATION

Ce détecteur est constitué par une jauge à ionisation à laquelle on a ajouté une conductance en verre. Le système est donc un détecteur fermé qui est sensible au flux de particules entrant. Les caractéristiques de la jauge sont déterminées en vue d'avoir le meilleur signal dans le cas d'une détection synchrone. On recherche un rapport signal sur bruit le plus grand possible sans que la constante de temps de réponse du système soit trop longue. La conductance est telle que l'on peut détecter un rapport $I/I_o \geq 10^{-4}$, où I_o est le flux incident et I le flux réfléchi. La constante de temps est de l'ordre de 500 millisecondes et le faisceau incident est haché mécaniquement à une fréquence de 2 Hz.

On dispose de deux détecteurs à stagnation d'ouverture angulaire différente, mais de même conductance. Les largeurs à mi-hauteur du rendement de détection sont de 0,5° et 2°. La courbe de réponse d'un détecteur est obtenue par déconvolution de l'enregistrement du faisceau incident, qui s'ajuste très bien à un profil gaussien.

2. STRUCTURE CRISTALLINE DES FACES 110, 113 ET 115

Chaque échantillon est taillé dans un barreau de cuivre monocristallin suivant un angle de coupe déterminé en

fonction de la face recherchée. Sur la figure 2, qui représente une coupe parallèle au plan d'incidence, les angles indiqués sont mesurés par rapport à la face 100 du cuivre. La surface des échantillons de cuivre présente une structure périodique donnée par la position cristallographique des atomes de la surface. On voit que la structure des faces 113 et 115 est une suite de marches et de terrasses. La terrasse est constituée par le plan 100 et sa longueur augmente de un atome entre la face 113 et la face 115. Pour ces deux faces, les atomes du faisceau incident arrivent face aux marches comme l'indiquent les flèches.

Le potentiel d'interaction entre l'atome incident et la surface métallique résulte des forces entre les deux systèmes de charges électriques en présence : l'atome et la densité électronique en surface. Cette dernière présente des variations périodiques avec la même périodicité que la structure cristallographique et par conséquent le potentiel aussi : on dit que le potentiel est corrugué . Il peut être décomposé en série de Fourier :

$$V(\vec{R},z) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}}(z)\, e^{\,i\,\vec{G}.\vec{R}} \qquad (1)$$

où $\vec{R} \equiv (x,y)$ sont les coordonnées d'un point de la surface et z la distance normale à la surface (Figure 3). $\vec{G}$ est un vecteur du réseau réciproque du cristal :

$$\vec{G} = n_x\, \vec{g}_x + n_y\, \vec{g}_y \qquad (2)$$

$(\vec{g}_x, \vec{g}_y)$ définissent la maille élémentaire du réseau réciproque (voir appendice I). Pour z constant, le potentiel $V(\vec{R},z)$ varie périodiquement le long de la surface avec une amplitude qui est donnée par les composantes de Fourier $V_{\vec{G}}(z)$. On s'attend intuitivement à ce que ces composantes de Fourier soient d'autant plus grandes que la surface est plus rugueuse, c'est-à-dire présente des variations de hauteur plus importantes . En d'autres termes on pourrait s'imaginer que les

équipotentielles $V(\vec{R},z)$ = constante reproduisent les contours de la surface telle qu'elle est représentée sur la figure 2. Pour faire cette figure, on a utilisé un modèle de sphères dures pour représenter les atomes de cuivre. En fait, cette vision est trop simpliste car on doit tenir compte du fait que l'interaction a lieu avec les électrons de la surface qui sont plus ou moins libres dans le cas d'un métal. Les électrons délocalisés tendent à lisser la structure purement géométrique et donc à diminuer la corrugation du potentiel. Cet effet de lissage est évidemment d'autant plus important que les atomes de la surface sont plus proches les uns des autres.

A partir de ces considérations qualitatives, on peut prédire quelques caractères généraux quant à la corrugation des faces étudiées. D'abord, on s'attend à ce que les composantes $V_{\vec{G}}(z)$ dans le plan d'incidence (c'est-à-dire $n_y = 0$) augmentent de la face 110 à la face 115. Ensuite, on peut prévoir que la corrugation dans la direction perpendiculaire au plan d'incidence sera très faible. En effet, dans cette direction les atomes premiers voisins sont à la distance la plus courte (2,55 Å). On peut conclure que les faces à marches sont a priori corruguées dans une seule direction et doivent donner une diffusion essentiellement dans le plan d'incidence.

Les calculs numériques montrent que les composantes de Fourier diminuent quand on s'éloigne de la surface, comme l'indique l'effet de lissage des électrons libres.

3. DIFFRACTION D'UNE ONDE PLANE

La longueur d'onde de l'atome incident ($\lambda \simeq 1$ Å) est de l'ordre de grandeur du pas du réseau géométrique. On aura alors une diffusion cohérente de l'atome incident avec des directions de réflexion privilégiées.

Loin de la surface, la fonction d'onde associée à la particule incidente peut être représentée par une onde plane de la forme :

$$\psi(\vec{R},z) = e^{-ik_{oz}z}\, e^{i\vec{K}_o.\vec{R}} \qquad (3)$$

avec k_{oz} et $\vec{K}_o$ les composantes perpendiculaire et parallèle à la surface du vecteur d'onde incident $\vec{k}_i$ (Figure 3). En supposant que la surface est rigoureusement périodique, le théorème de Bloch [2] permet d'écrire la fonction d'onde près de la surface sous la forme :

$$\psi(\vec{R},z) = e^{i\vec{K}_o.\vec{R}}\, u(\vec{R},z) \qquad (4)$$

La fonction $u(\vec{R},z)$ étant périodique, on a :

$$u(\vec{R},z) = \sum_{\vec{G}} u_{\vec{G}}(z)\, e^{i\vec{G}.\vec{R}} \qquad (5)$$

et par conséquent la solution en tout point s'écrit :

$$\psi(\vec{R},z) = \sum_{\vec{G}} u_{\vec{G}}(z)\, e^{i(\vec{K}_o+\vec{G}).\vec{R}} \qquad (6)$$

Pour $z \to +\infty$, la fonction d'onde $\psi(\vec{R},z)$ est à nouveau une onde plane :

$$u_{\vec{G}}(z) = A_G\, e^{ik_{Gz}z} \qquad (7)$$

L'application du théorème de Bloch montre que la forme asymptotique de la fonction d'onde s'écrit finalement :

$$\psi(\vec{R},z) = e^{-ik_{oz}z}\, e^{i\vec{K}_o.\vec{R}} + \sum_{\vec{G}} A_G\, e^{ik_{Gz}z}\, e^{i(\vec{K}_o+\vec{G}).\vec{R}} \qquad (8)$$

C'est la somme d'une onde plane incidente et d'ondes planes diffractées avec une amplitude A_G. Les quantités mesurables expérimentalement sont le flux incident I_o (proportionnel à $k_{oz}\,\hbar/m$) et le flux réfléchi I (proportionnel à $k_{Gz}|A_G|^2\,\hbar/m$). On définit le coefficient de réflexion R_G par le rapport des flux de particules :

$$R_G = \frac{I}{I_o} = \frac{k_{Gz}}{k_{oz}} |A_G|^2 \qquad (9)$$

L'expression 8 montre qu'il y a conservation de la quantité de mouvement parallèle à la surface, modulo un vecteur $\vec{G}$:

$$\vec{K}_G = \vec{K}_o + \vec{G} \qquad (10)$$

D'autre part, lorsque la diffusion est élastique, c'est-à-dire sans échange d'énergie avec le cristal, on a conservation de l'énergie totale de la particule :

$$k_i^2 = k_{oz}^2 + K_o^2 = k_{Gz}^2 + (\vec{K}_o + \vec{G})^2 \qquad (11)$$

Les relations (10) et (11) sont les règles cinématiques qui gouvernent la diffusion élastique des atomes sur une surface monocristalline. Dans le cas d'une diffraction unidimensionnelle, la relation (10) peut s'écrire :

$$\sin \theta_G = \sin \theta_i + \frac{n_x g_x}{k_i} \qquad (12)$$

où θ_i, θ_G sont respectivement l'angle d'incidence et l'angle de réflexion (Figure 3). Le vecteur élémentaire g_x du réseau réciproque s'écrit aussi :

$$g_x = \frac{2\pi}{a_x} \qquad (13)$$

où a_x est le pas du réseau direct dans le plan d'incidence (Figure 2) :

$$a_x = \begin{cases} 3{,}60 \ \text{Å} \text{ pour la face 110} \\ 4{,}227 \ \text{Å} \text{ pour la face 113} \\ 6{,}625 \ \text{Å} \text{ pour la face 115} \end{cases}$$

Pour le spéculaire $n_x = 0$ par définition : l'angle de réflexion θ_G est égal à l'angle d'incidence θ_i quelque soient le pas du réseau et l'énergie incidente. Pour un ordre de diffraction $n_x > 0$, il existe un angle d'incidence θ_i limite au-delà duquel l'énergie perpendiculaire k_{Gz}^2 est négative. Le vecteur

d'onde k_{Gz} est imaginaire pur et l'onde plane correspondante est évanescente (on parle aussi de canal fermé).

La conservation du flux total des particules impose la relation suivante :

$$\sum_{\vec{G}\ \text{ouvert}} R_G = 1 \qquad (14)$$

Cette relation est aussi appelée la condition d'unitarité.

4. DIFFRACTION SUR LES FACES 110, 113, 115

4.1. CONDITION D'OBTENTION DES LOBES DE DIFFRACTION

Pour observer la diffraction, la surface cristalline doit être bien ordonnée, propre et stable.

Malgré sa pureté (99,99 %), l'échantillon de cuivre contient encore une quantité de soufre en volume suffisante pour produire une monocouche adsorbée par migration lorsqu'on le chauffe. Avant d'être monté dans l'enceinte à vide, l'échantillon est désulfuré dans un four à hydrogène purifié à une température de 900°C pendant environ deux semaines. Puis la surface est polie mécaniquement à la pâte diamantée (0,7 µ) et subit ensuite un polissage électrolytique pour éliminer la couche écrouie due au polissage mécanique.

Les premières expériences de diffusion montrent en fait un lobe de réflexion diffus. Si on porte dans un diagramme en coordonnées polaires l'intensité I/I_o détectée à l'angle de réflexion θ_r, on obtient une loi de variation du flux réfléchi selon une indicatrice sphérique (Figure 4). Les barres d'erreurs sont importantes car le signal est faible et très bruité. Le rapport I/I_o est au maximum égal à $2{,}5.10^{-4}$ ce qui correspond au rapport entre l'angle solide

de détection et celui du demi-espace devant l'échantillon.

Pour obtenir une diffraction, il est nécessaire d'utiliser une technique de nettoyage in situ. Elle consiste en un cycle alterné de bombardement d'ions d'Argon (400 V, 10 μA) pendant environ une heure puis de chauffage à 500°C pendant environ 15 minutes. Au fur et à mesure des cycles on voit apparaître les pics de diffraction. L'état de surface est contrôlé par spectrométrie Auger, mais on constate qu'un petit nombre de cycles est suffisant pour produire un spectre Auger exempt d'impuretés alors que les pics de diffraction sont encore faibles et larges. Finalement, au bout de quelques jours de nettoyage, le lobe de réflexion n'évolue plus et on considère que la surface a atteint son état optimal. La technique de nettoyage in situ est maintenue à intervalle de temps régulier (un cycle toutes les deux heures). L'évolution de l'intensité d'un pic en fonction du temps montre qu'il est nécessaire de faire des flash en température jusqu'à 500°C toutes les 5 à 10 minutes. Les taux de décroissance observés ont des valeurs tout à fait compatibles avec celles que l'on calcule dans l'hypothèse où c'est l'atmosphère résiduelle de l'enceinte à vide qui est responsable de la pollution de la surface [3].

4.2. LOBES DE DIFFRACTION SUR LES FACES 110, 113, 115

Les expériences de diffraction sont faites à une température de l'échantillon de 70 K afin de minimiser le désordre que crée l'agitation thermique du cristal [4]. Pour un angle d'incidence θ_i fixé, on enregistre l'intensité diffractée I/I_o en fonction de l'angle de réflexion θ_r (Figure 5 à Figure 9). Chaque pic de diffraction est repéré par les indices (n_x, n_y) où n_y est toujours nul puisqu'on n'observe que dans le plan d'incidence. Pour toutes les faces, les pics apparaissent bien à la position correspondante θ_G donnée par la relation cinématique (12), avec une incertitude qui ne dépasse pas

± 0,5°. Cette incertitude est due à la mesure des angles d'incidence θ_i et provient des erreurs sur le calage du zéro et le positionnement de l'échantillon au centre de l'enceinte. Il existe aussi des jeux et des flexions mécaniques lorsque l'on tourne le porte échantillon pour avoir l'angle d'incidence désiré.

En comparant les lobes de réflexion donnés par les différentes faces avec la même énergie incidente (Figures 5, 6, 9), et à peu près le même angle d'incidence, on constate que l'amplitude des pics de diffraction croît, et par conséquent le nombre de pics observables, de la face 110 à la face 115. Ceci est l'effet de l'augmentation de la corrugation du potentiel. Sur la face 110 (Figure 5) le spéculaire est très important par rapport au pic de diffraction. Sur la face 113 (Figure 6) les pics de diffraction augmentent et on détecte en plus le pic $\overline{3}0$. Sur la face 115, on observe jusqu'au pic $\overline{6}0$ à $\theta_i = 55°$ (Figure 9) et $\overline{9}0$ à $\theta_i = 28°$ (Figure 8). On constate que sur la face 115 l'enveloppe des pics de diffraction n'a plus son maximum d'intensité dans la direction du spéculaire. A $\theta_i = 28°$, le maximum d'intensité coïncide avec le pic 40. On observe aussi des maximums secondaires dans la direction spéculaire et dans la direction du pic $\overline{7}0$. On notera l'absence du pic $\overline{1}0$ dont l'intensité est inférieure à 10^{-4}. Lorsque l'angle d'incidence augmente, à $\theta_i = 55°$, le spéculaire augmente aussi mais on observe encore un léger maximum dans la direction du pic $\overline{3}0$. Sur les faces très corruguées comme la face 115, les effets de diffusion multiple donnent une figure de diffraction très complexe.

A basse énergie (Figure 7) les lobes de réflexion sont qualitativement identiques. Le nombre de pics de diffraction détectés est toujours plus faible à basse énergie. Ceci provient surtout d'un effet de seuil de détection car le faisceau incident est nettement moins intense à 21 meV, 5 fois moins qu'à 63 meV.

4.3. CORRECTION INSTRUMENTALE

La surface sous un lobe de réflexion donne l'intensité diffusée dans un ordre de diffraction G donné. Chaque particule du faisceau incident diffracte "dans le lobe" avec une probabilité donnée par le coefficient de réflexion R_G. La largeur du lobe de réflexion dépend de la dispersion angulaire et de la dispersion des vitesses du faisceau incident comme l'indique la condition de diffraction (12).

En fait, on détermine le rapport I/I_o en mesurant l'intensité au maximum du lobe de réflexion avec un détecteur qui a un profil relativement étroit par rapport au lobe. On doit donc appliquer une correction instrumentale au coefficient de réflexion I/I_o mesuré pour pouvoir le comparer avec celui donné par les calculs théoriques. Dans l'appendice II, on montre que la correction instrumentale peut s'écrire :

$$\frac{I}{I_o} = R_G^{exp} = R_G \, C_G \, (\theta_G) \qquad (15)$$

où le nombre C_G est calculé numériquement à partir des distributions angulaire et de vitesse du faisceau incident. La correction $C_G(\theta_G)$ augmente avec l'ordre G du pic et augmente aussi avec l'angle de réflexion θ_G. Pour les pics qui sortent rasants ($\theta_G \to 90°$) la correction instrumentale est assez importante puisque les lobes de réflexion sont beaucoup plus larges que l'ouverture du détecteur. C'est ce qu'on remarque sur les lobes 10 des figures 6 et 7 et 20 de la figure 9.

Pour calculer la correction instrumentale, il faut connaître le paramètre $\bar{v}/\alpha$ qui entre dans la distribution de vitesse $f(v, \bar{v})$. Ce paramètre a été ajusté afin de reproduire le profil expérimental des lobes de réflexion. Pratiquement, on choisit un lobe assez large et l'expérience est faite avec le détecteur de 0,5° d'ouverture, pour que la détermination de $\bar{v}/\alpha$ soit aussi précise que possible. On a pris en général des pics d'ordre G = 2 et l'angle d'inciden-

ce est choisi de telle sorte que le pic sorte rasant. Avec ces conditions, on obtient des lobes de réflexion d'environ 4° de largeur à mi-hauteur.

Avec cette procédure, on a déterminé les rapports $\overline{v}/\alpha$ suivants :

$\frac{\overline{v}}{\alpha} = 40$ et $\Delta k_i/\overline{k}_i = 2,5\ \%$ } pour le jet à température ambiante ($E_i = 63$ meV).

$\frac{\overline{v}}{\alpha} = 35$ et $\Delta k_i/\overline{k}_i = 3\ \%$ } pour le jet refroidi à l'azote liquide ($E_i = 21$ meV).

La plupart du temps les lobes calculés reproduisent bien ceux expérimentaux. Toutefois on observe quelquefois sur certains lobes un élargissement supplémentaire dont l'origine n'a pas été déterminée. Pour le spéculaire, on ne peut incriminer une mauvaise détermination du rapport $\overline{v}/\alpha$ puisque la distribution de vitesse n'intervient pas (voir appendice II). Un élargissement anormal du spéculaire ne peut être dû qu'à des imperfections de la surface étudiée qui produisent une diffusion incohérente de l'atome incident. Nous aurons l'occasion de revenir sur cet effet.

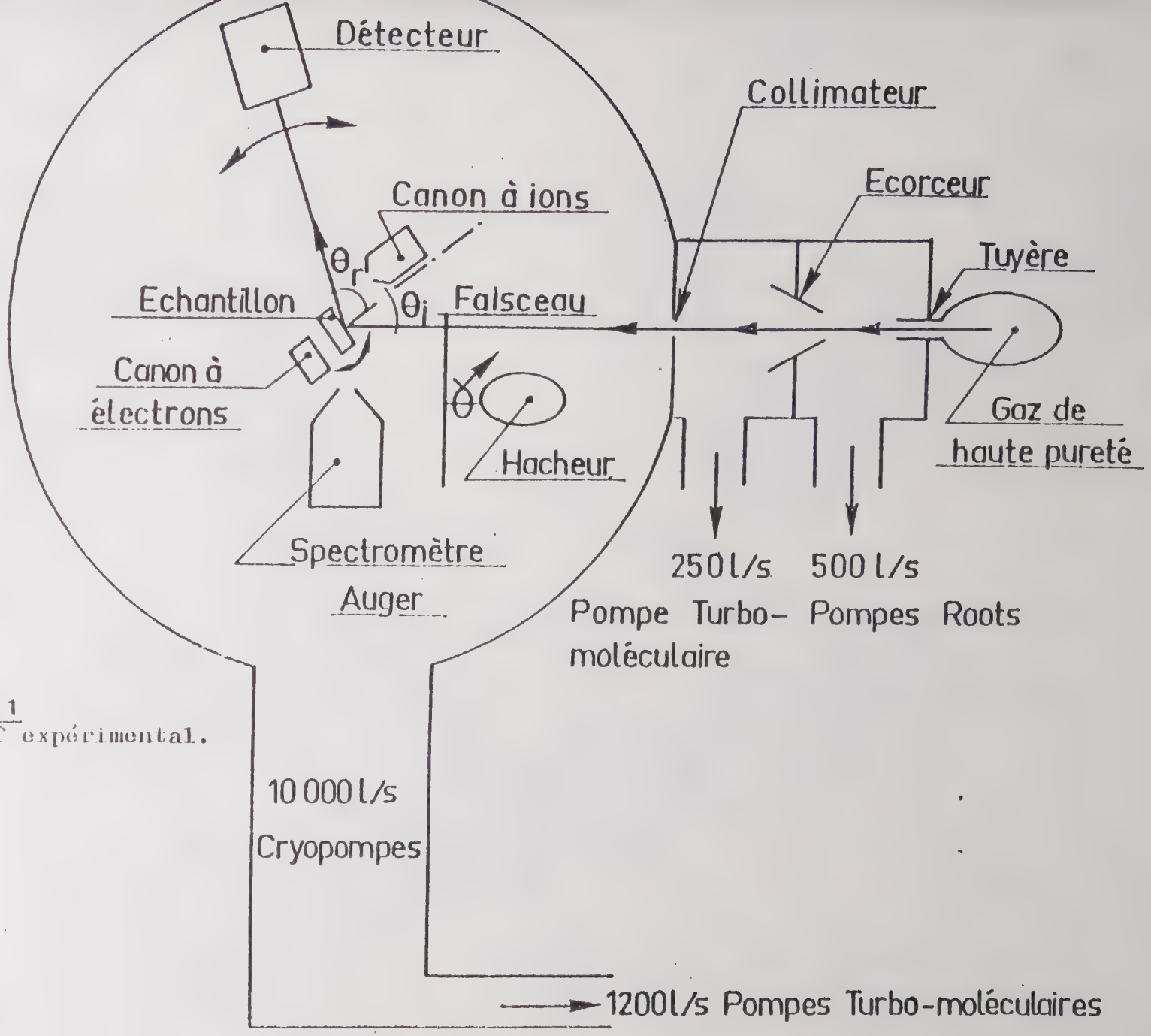

Figure 1
Schéma du dispositif expérimental.

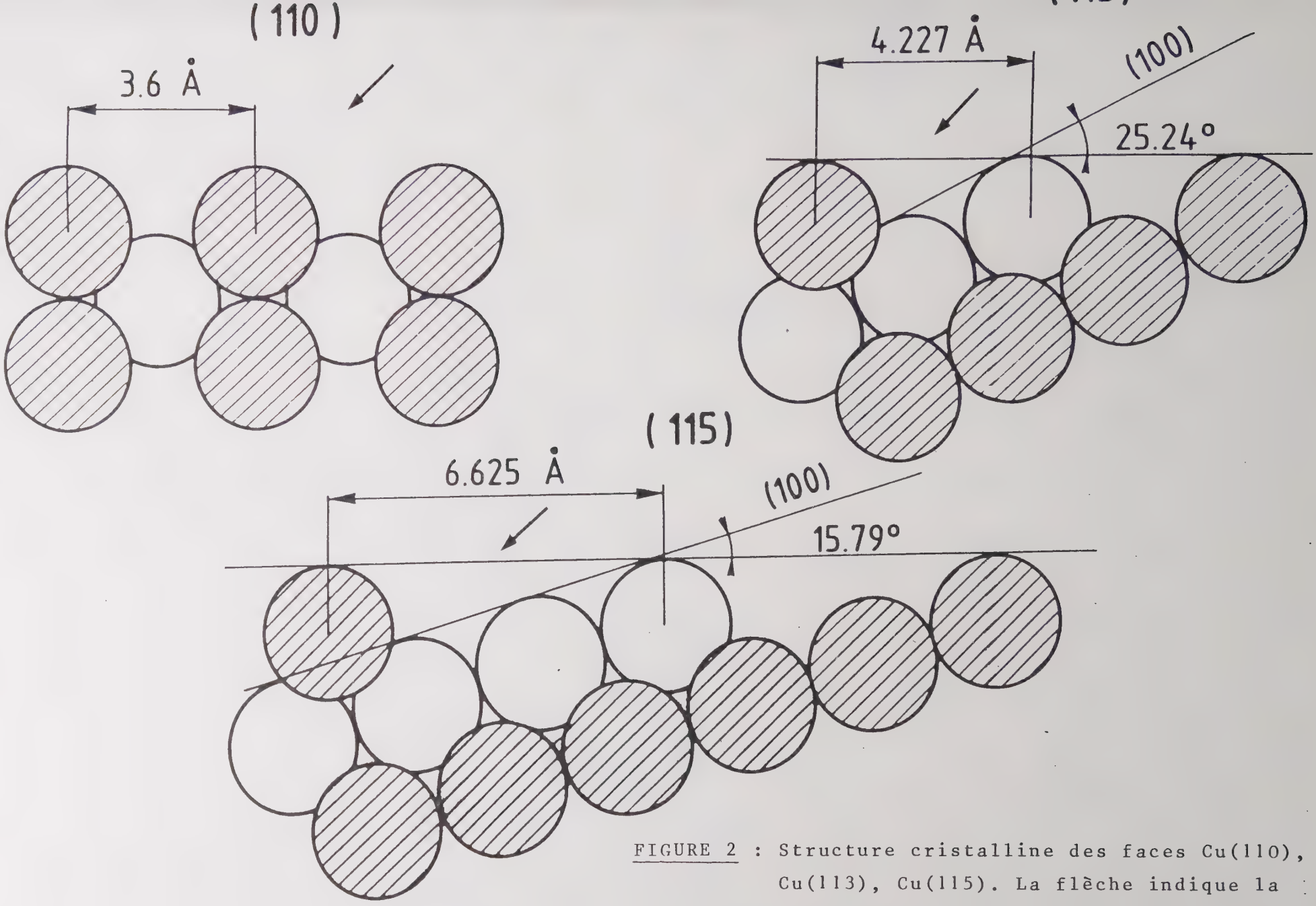

FIGURE 2 : Structure cristalline des faces Cu(110), Cu(113), Cu(115). La flèche indique la direction d'incidence des atomes.

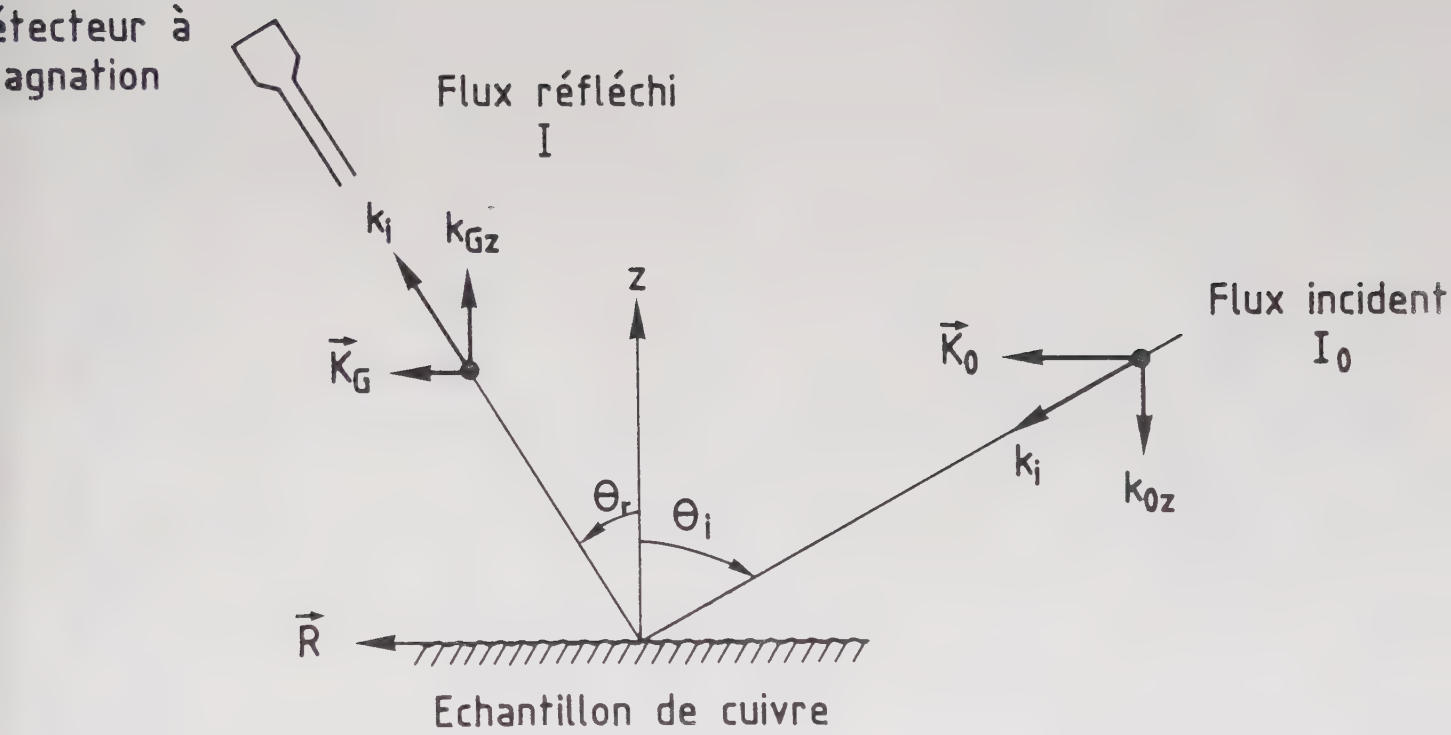

FIGURE 3 : Notations employées dans les formules

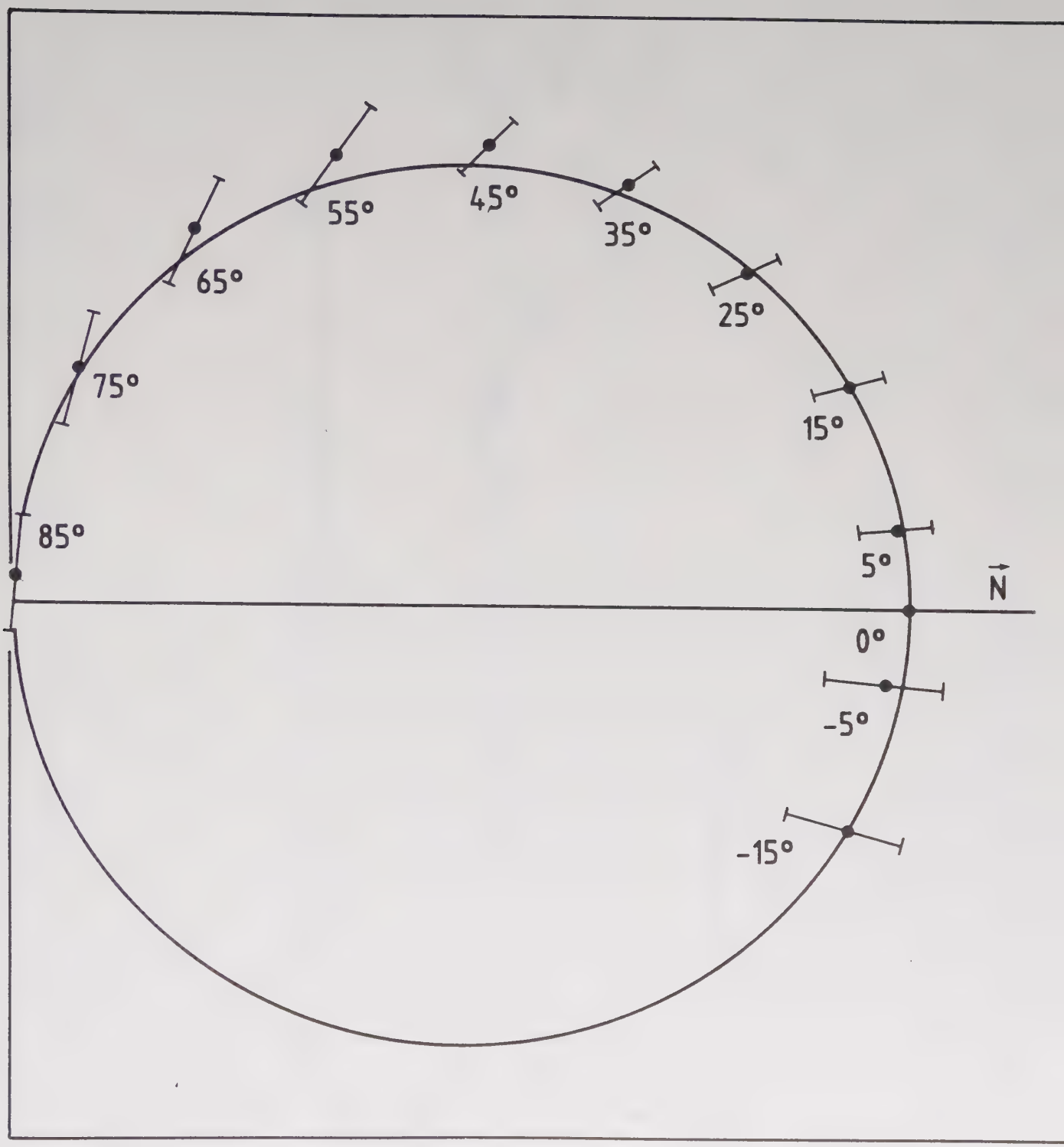

FIGURE 4 : Diagramme en coordonnées polaires du flux réfléchi avant le nettoyage in-situ. Cu(110) à E_i = 63 meV.

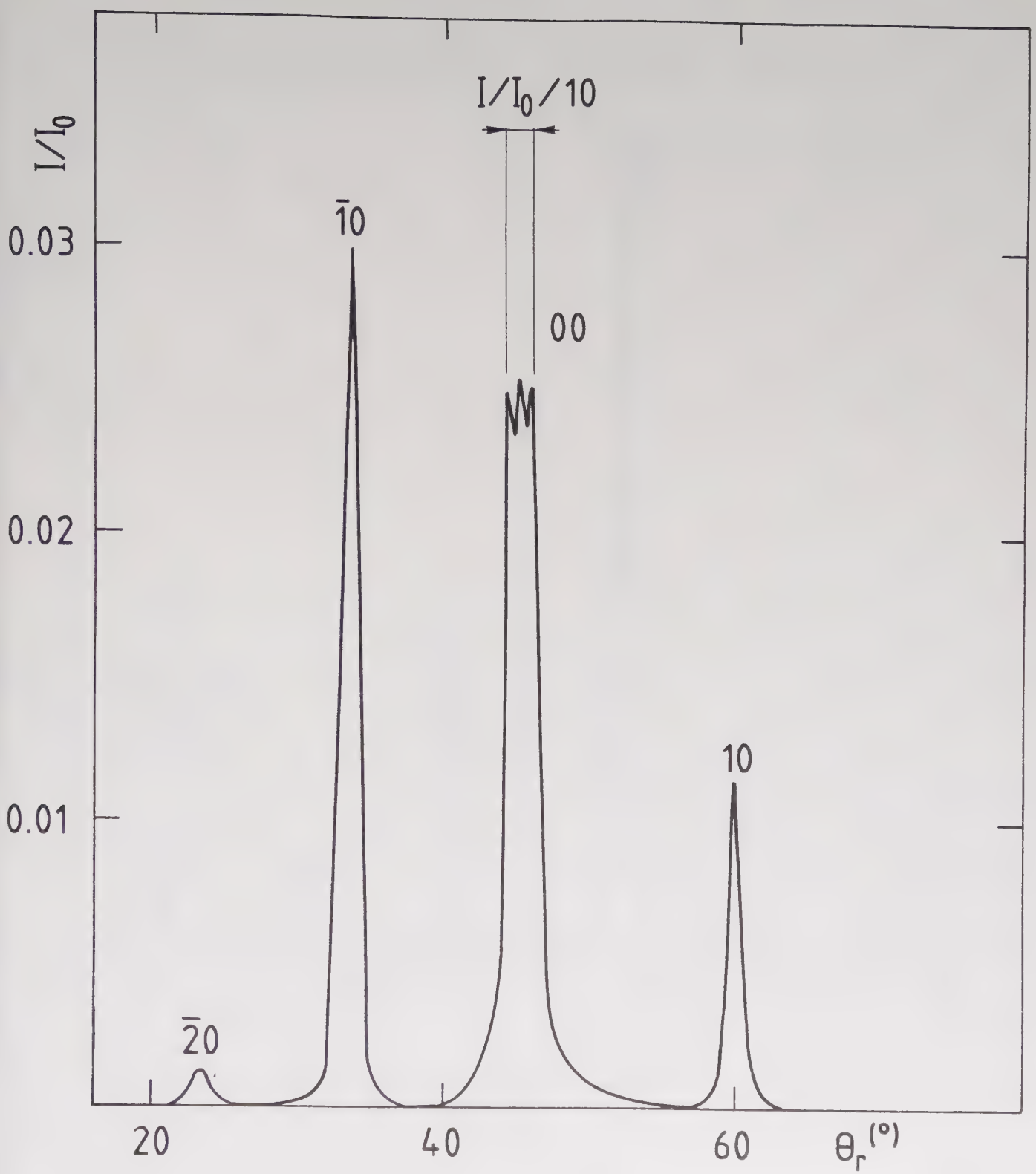

FIGURE 5 : Lobe de réflexion sur Cu(110) à l'angle d'incidence θ_i = 45° et l'énergie incidente E_i = 63 meV.

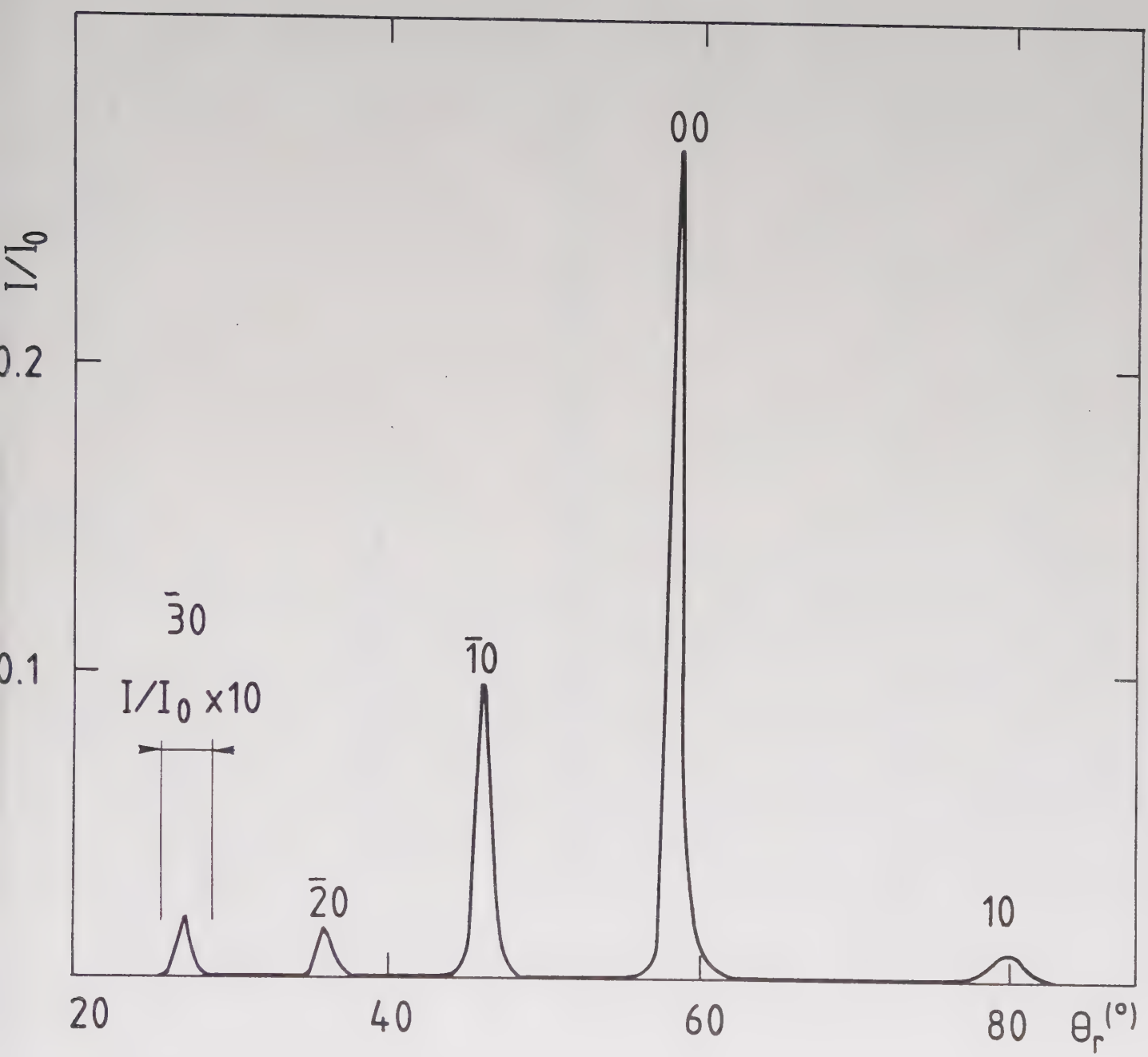

FIGURE 6 : Lobe de réflexion sur Cu(113) : θ_i = 58° ; E_i = 63 meV.

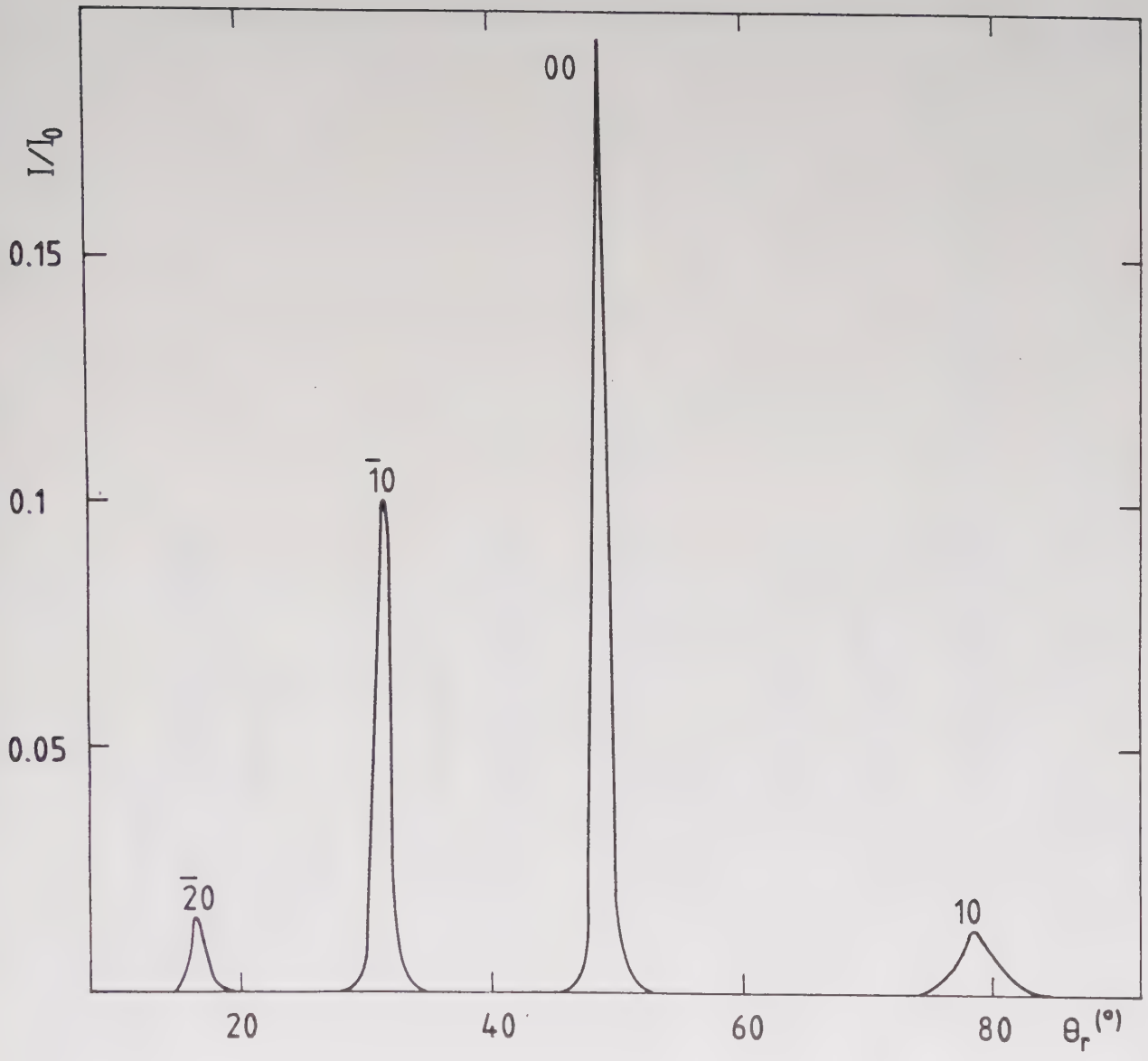

FIGURE 7 : Lobe de réflexion sur Cu(113) : θ_i = 48°
E_i = 21 meV.

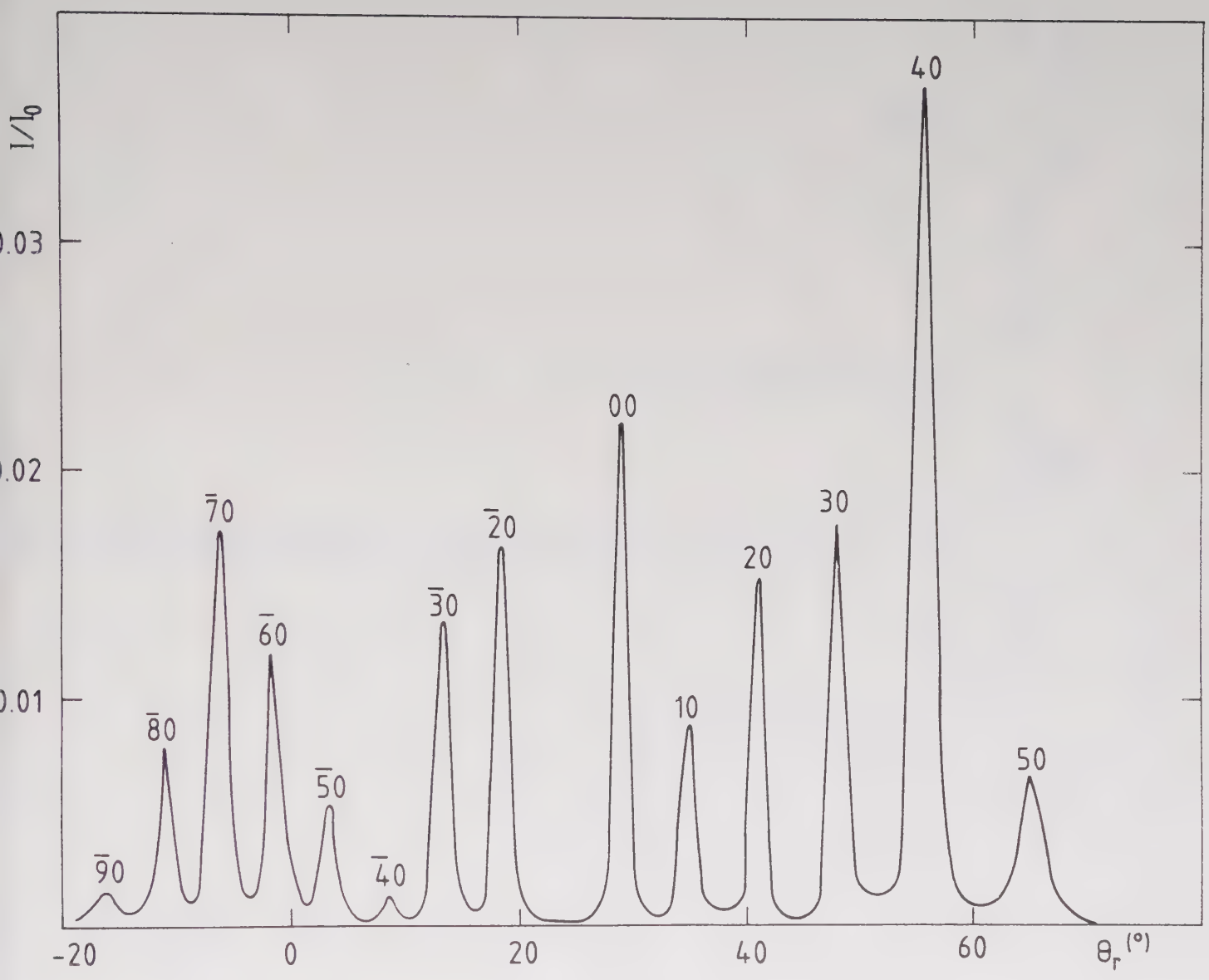

FIGURE 8 : Lobe de réflexion sur Cu(115) : θ_i = 28°, E_i = 63 meV.

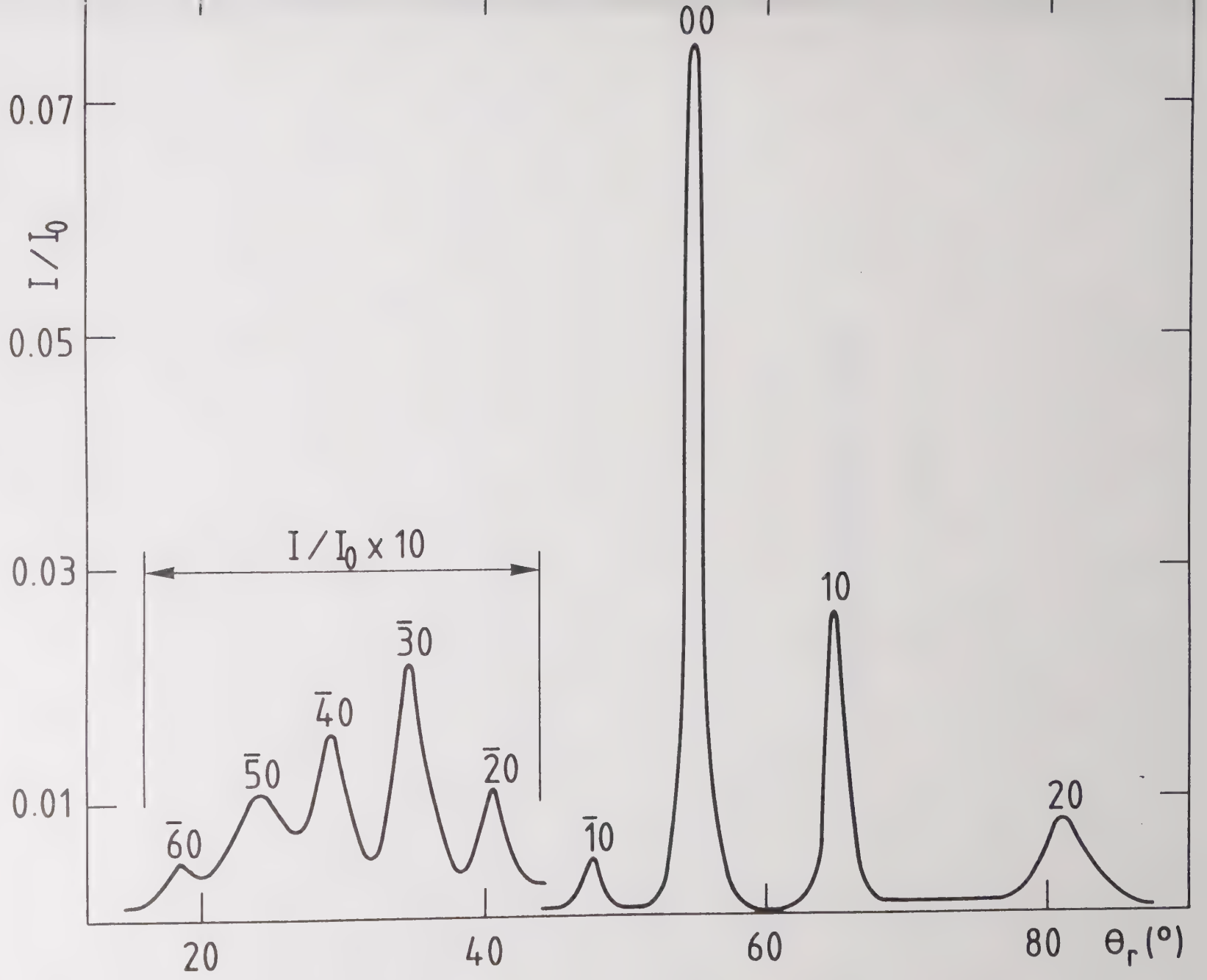

FIGURE 9 : Lobe de réflexion sur Cu(115) : $\theta_i = 55°$, $E_i = 63$ meV.

CHAPITRE II

MODELES THEORIQUES UTILISES

1. EQUATION INTEGRALE DE LA DIFFUSION

Le problème théorique consiste à résoudre l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ associée à la particule incidente en interaction avec la surface :

$$[H_o + V(\vec{r})]\ \psi(\vec{r}) = E\ \ \psi(\vec{r}) \qquad (16)$$

où H_o est l'énergie cinétique $-\hbar^2/2m\Delta$ de la particule. La solution de cette équation différentielle est bien connue et s'exprime en terme de fonction de Green :

$$\psi(\vec{r}) = \phi_o(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int G(\vec{r},\vec{r}')\ V(\vec{r})\ \psi(\vec{r}')\ d^3r' \qquad (17)$$

C'est l'équation intégrale de la diffusion. Le premier terme du second membre représente la fonction d'onde incidente à l'infini : c'est une fonction propre de l'hamiltonien H_o :

$$\phi_o(\vec{r}) = e^{i\,\vec{k}_o\,.\,\vec{r}} \qquad (18)$$

Le deuxième terme représente l'onde diffusée par le potentiel $V(\vec{r})$. La fonction de Green $G(\vec{r},\vec{r}')$ s'écrit à l'aide des fonctions propres ϕ_k de l'hamiltonien H_o :

$$\phi_k(\vec{r}) = e^{i\,\vec{k}\,.\,\vec{r}} \qquad (19)$$

$$G(\vec{r},\vec{r}') = \lim_{\varepsilon \to o} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{\phi_k(\vec{r})\ \phi^*_k(\vec{r}')\ d^3k}{k_o^2 - k^2 + i\varepsilon} \qquad (20)$$

En remplaçant cette expression dans l'équation (17) on peut écrire l'équation intégrale de la diffusion avec une notation plus condensée :

$$|\psi\rangle = |\phi_o\rangle + \sum_k |\phi_k\rangle \frac{1}{E - E_k + i\varepsilon}\ \ T_{ok} \qquad (21)$$

T_{ok} est la matrice de transition entre l'état initial $|\phi_o\rangle$ et un état final $|\phi_k\rangle$:

$$T_{ok} = \langle\phi_k|V\psi\rangle = \int d^3r\ \phi_k(\vec{r})\ V(\vec{r})\ \psi(\vec{r}) \qquad (22)$$

Dans cette expression, la fonction d'onde $|\psi\rangle$ est la fonction d'onde totale, somme de l'onde incidente et des ondes réfléchies. La probabilité de transition T_{ok} dépend donc de l'ensemble des états de diffusion possibles : c'est la diffusion multiple. Pour la face 110, l'onde diffusée est essentiellement contenue dans le spéculaire et on peut admettre l'approximation de Born : $\psi(\vec{r}) \simeq \phi_o(\vec{r})$. Pour la face 115, il est évident que cette approximation tombe en défaut et la résolution de l'équation intégrale est beaucoup plus difficile. L'élément de matrice T_{ok} n'est différent de zéro que lorsque la composante parallèle à la surface du vecteur $(\vec{k}_o - \vec{k})$ est précisément égale à un vecteur $\vec{G}$ du réseau réciproque. On retrouve la condition cinématique de diffraction donnée par la relation (10). La solution de l'équation (21) à la limite $z \to +\infty$ permet d'obtenir les amplitudes de réflexion A_G et les coefficients de réflexion R_G définis précédemment (équation 9).

Les modèles de potentiel qui permettent de suivre la démarche qui vient d'être esquissée sont peu nombreux. Dans le cas de la physisorption qui nous intéresse ici, les atomes incidents sont chimiquement inertes. Généralement, on décrit le potentiel atome-surface comme la somme de deux parties : une partie répulsive qui résulte du recouvrement des orbitales électroniques (principe d'exclusion de Pauli) et une partie attractive provenant de l'interaction entre les dipôles électriques des deux systèmes en présence. En raison de la nature des forces attractives, la profondeur du puits de potentiel est faible, de l'ordre de quelques dizaines de meV.

Dans la suite, nous décrivons deux modèles de potentiel largement utilisés au cours de ce travail. Le premier

donne une approximation très grossière de la partie répulsive puisqu'on représente l'interaction par un modèle de mur dur . Ce potentiel permet de résoudre exactement l'équation intégrale de la diffusion. La solution est maintenant bien connue et est très utilisée pour interpréter les résultats expérimentaux. Mais plus récemment, Armand et Manson [5] ont résolu la diffraction par une partie répulsive exponentielle qui est beaucoup plus réaliste qu'un mur dur. C'est le deuxième modèle théorique que nous avons utilisé pour interpréter les résultats expérimentaux. Pour ces deux calculs théoriques, la partie attractive est introduite de manière plus ou moins appproximative comme nous allons le voir.

2. POTENTIEL DU MUR DUR CORRUGUE

2.1. MUR DUR SANS PUITS

Le potentiel est pris égal à zéro devant la surface et infini au contact de la surface, celle-ci étant décrite par une fonction de corrugation $\varphi(\vec{R})$ reproduisant les variations périodiques de la structure cristallographique :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} 0 \text{ pour } z > \varphi(\vec{R}) \\ +\infty \text{ pour } z \leq \varphi(\vec{R}) \end{cases} \qquad (23)$$

Dans ce cas, on montre que le produit $V\psi_i$ s'écrit [6] :

$$V\psi_i = e^{i\vec{K}_o.\vec{R}} f(\vec{R}) \, \delta(z-\varphi(\vec{R})) \qquad (24)$$

La résolution de l'équation intégrale de la diffusion conduit à l'amplitude de réflexion A_G [7]:

$$A_G = \frac{1}{k_{Gz}} \int_{u.c} d^2R \, f(\vec{R}) \, e^{-i\vec{G}.\vec{R}} \, e^{-ik_{Gz}\,\varphi(\vec{R})} \qquad (25)$$

L'intégrale s'étend sur une cellule élémentaire du réseau directe de la surface.

La "fonction source" $f(\vec{R})$ est déterminée en appliquant la condition aux limites sur la surface :

$$\psi(\vec{R},\ z = \varphi(\vec{R})) = 0 \qquad (26)$$

Cette équation peut être résolue numériquement en annulant la fonction d'onde sur un nombre fini de points de la surface (méthode NN [8]). Nous avons ainsi utilisé l'approximation eikonale [9]. Dans cette approximation, on néglige la diffusion multiple. La fonction source est en tout point de la surface égale à l'onde plane incidente :

$$f(\vec{R}) = A\ e^{i\ k_{oz}\ \varphi(\vec{R})} \qquad (27)$$

où A est un facteur de normalisation dont l'expression est donnée à la référence [9]. On en déduit l'amplitude A_G sous une forme simple :

$$A_G = A\int d^2R\ e^{-i\vec{G}.\vec{R}}\ e^{-iq_{Gz}\ \varphi(\vec{R})} \qquad (28)$$

$$q_{Gz} = k_{Gz} - k_{oz}$$

2.2. MUR DUR AVEC UN PUITS

Afin de tenir compte du puits de potentiel, Celli et al. [10] ont récemment développé une méthode approximative pour résoudre l'équation de Schrödinger . Le potentiel est supposé être composé de la somme de deux termes :

$$V(\vec{r}) = V_r(z-\varphi(\vec{R})) + v_a(z) \qquad (29)$$

V_r est la partie répulsive du potentiel et $\varphi(\vec{R})$ le profil de la corrugation. On suppose que la partie attractive du potentiel V_a ne dépend que de z. Cette hypothèse n'est pas irréa-

liste physiquement car on a vu que les composantes de Fourier du potentiel tendent vers zéro lorsqu'on est loin de la surface. Cela revient à dire qu'à cet endroit le potentiel dépend peu de la structure de la surface. Cette hypothèse est aussi une version de l'approximation de Beeby [11]. On suppose en outre que le puits de potentiel possède une partie "plate" de profondeur D et de largeur $\delta (\delta > 0)$ (Figure 10). δ est arbitrairement petit. Les deux parties du potentiel vérifient donc :

$$\begin{aligned} V_r(z-\varphi(\vec{R})) &= 0 \qquad && z > z_o - \delta \\ V_a(z) &= -D \qquad && z \leq z_o \end{aligned} \tag{30}$$

Sur l'intervalle de largeur δ, la force qui lie l'atome et la surface est nulle. La solution de l'équation de Schrödinger à cet endroit est donc une combinaison linéaire d'ondes planes.

Posé en ces termes, le problème consiste à calculer les amplitudes A_G en ayant résolu la diffraction sur chacune des parties du potentiel. Pour ce faire, on introduit un ensemble de coefficients de réflexion. Imaginons l'onde incidente diffractant sur la partie répulsive. On néglige la réflexion partielle de l'onde incidente sur la partie attractive V_a (l'approximation est bonne si $V_a(z)$ varie lentement avec z et si l'énergie incidente n'est pas trop faible). On peut classer les ondes diffractées suivant leur énergie perpendiculaire k^*_{Gz} définie par :

$$k^{*\,2}_{Gz} = k^2_{Gz} + \frac{2mD}{\hbar^2} \tag{31}$$

L'origine des énergies est prise par rapport au fond du puits.

Lorsque $k^2_{Gz} > 0$ ($k^{*\,2}_{Gz} > 0$) l'onde incidente diffracte dans un canal ouvert à l'infini avec l'amplitude A_G que l'on cherche à connaître. Lorsque $k^2_{Gz} < 0$ et $k^{*\,2}_{Gz} > 0$, l'onde diffracte dans le puits de potentiel. Dans ce cas, le canal $\vec{G}$

est un état de diffraction possible mais l'atome diffracté n'atteindra jamais directement le détecteur. Il sera réfléchi par la partie attractive V_a avec un coefficient de réflexion que l'on désigne par R_N. On notera désormais ces canaux de diffraction dans le puits par l'indice $\vec{N}$ au lieu de $\vec{G}$. L'onde en question sera à nouveau diffractée par V_r dans un canal $\vec{N}'$ avec un coefficient de réflexion $S(\vec{N}',\vec{N})$, ou bien dans un canal $\vec{G}$ ouvert à l'infini avec un coefficient $S(\vec{G},\vec{N})$. Ces deux derniers coefficients caractérisent la diffraction sur la partie répulsive du potentiel et sont supposés être connus. Enfin, lorsque $k_{Gz}^{*\,2} < 0$, les ondes sont toujours évanescentes.

En utilisant la condition de raccordement des fonctions d'onde en z_o et $z_o-\delta$, on obtient un ensemble d'équations couplées permettant de calculer l'amplitude X_N d'une onde dans le puit [10] :

$$\sum_{N'} [\delta_{NN'} - R_N\, S(\vec{N},\vec{N}')]\, X_{N'} = R_N\, S(\vec{N},\vec{O}) \qquad (32)$$

$S(\vec{N},\vec{O})$ désigne l'amplitude de diffraction de l'onde incidente (indice $\vec{O}$) dans le canal $\vec{N}$. On doit résoudre un ensemble de N équations à N inconnues X_N où N est le nombre de canaux ouverts dans le puits de potentiel. Dans le cas d'un calcul à une dimension ce nombre est très petit. Pour les faces 110 et 113, N est au maximum égal à 2. Par conséquent, on pourrait résoudre le système d'une manière analytique sans difficultés.

Le coefficient de réflexion s'obtient au moyen de l'expression suivante [10] :

$$R_G = \frac{k_{Gz}}{k_{oz}} |A_G|^2 = \frac{k_{Gz}^*}{k_{oz}^*} \left| S(\vec{G},\vec{O}) + \sum_N S(\vec{G},\vec{N})\, X_N \right|^2 \qquad (33)$$

En comparant ce coefficient de réflexion avec celui obtenu en l'absence de puits (équation 9), on voit très clairement la modification qu'apporte la présence de pics de diffraction

dans le puits. Lorsque X_N est négligeable, on a :

$$R_G = \frac{k^*_{Gz}}{k^*_{oz}} \left| S(\vec{G},\vec{0}) \right|^2 \qquad (34)$$

C'est une expression tout à fait analogue à 9 mais on voit que la présence du puits modifie la composante perpendiculaire du vecteur d'onde. Le remplacement de k_{Gz} par k^*_{Gz} en présence du puits peut être vu comme une réfraction du faisceau incident et du faisceau réfléchi au voisinage de la surface. Ce résultat est induit par l'hypothèse de base de la théorie de Celli et al., à savoir que la partie attractive $V_a(z)$ n'est pas corruguée (c'est aussi l'hypothèse de Beeby).

Lorsque l'amplitude X_N d'un faisceau puits devient relativement importante, on doit avoir une modification plus ou moins grande du coefficient de réflexion R_G, et par conséquent du flux diffracté mesuré. En fait, l'amplitude d'un pic de diffraction dans le puits ne peut avoir de valeur appréciable que lorsque l'énergie de la particule est exactement égale à celle d'un état lié du puits de potentiel. Lorsque ces conditions de résonance avec un état lié sont réalisées on observe une brusque modification du coefficient R_G, comme nous le verrons dans le prochain chapitre.

En principe, la théorie de Celli et al. s'applique à toute forme de partie répulsive si on en connaît les amplitudes de réflexion $S(\vec{G},\vec{G}')$. Nous avons utilisé dans la suite le modèle du mur dur corrugué tel qu'il a été décrit précédemment. Le calcul de la fonction source est fait avec la méthode NN qui a l'avantage de donner une solution exacte. Malheureusement, cette méthode ne peut pas être utilisée avec des corrugations bidimensionnelles $\varphi(\vec{R})$ pour des raisons de taille mémoire des ordinateurs utilisés.

3. POTENTIEL DE MORSE CORRUGUE

C'est le deuxième modèle théorique utilisé. Récemment, Armand et Manson [12] ont donné une solution complète de la diffraction par un potentiel exponentiel en introduisant une partie attractive aussi exponentielle. On obtient au total le potentiel de Morse corrugué :

$$V(\vec{R},z) = D\left[\frac{1}{v_o} e^{-2\chi (z - \varphi(\vec{R}))} - 2\, e^{-\chi z}\right] \qquad (35)$$

où v_o est la composante de Fourier d'ordre 0 de $e^{2\chi\varphi(\vec{R})}$. On voit que la partie attractive $-2\, e^{-\chi z}$ n'est pas corruguée, conformément à l'hypothèse de Beeby.

La diffraction par le potentiel de Morse corrugué a été résolue de manière entièrement exacte en utilisant un formalisme à deux potentiels de l'équation intégrale de la diffusion :

$$|\psi\rangle = |\phi_o\rangle + \frac{1}{E - H_o + i\varepsilon} (V - U)|\psi\rangle \qquad (36)$$

H_o est l'hamiltonien constitué avec le potentiel de Morse non corrugué U(z) :

$$H_o = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(z) \qquad (37)$$

Les états propres et les valeurs propres de U(z) sont connus et l'équation intégrale est résolue numériquement par un processus d'itération qui converge bien pour les faces 110 et 113 étudiées ici.

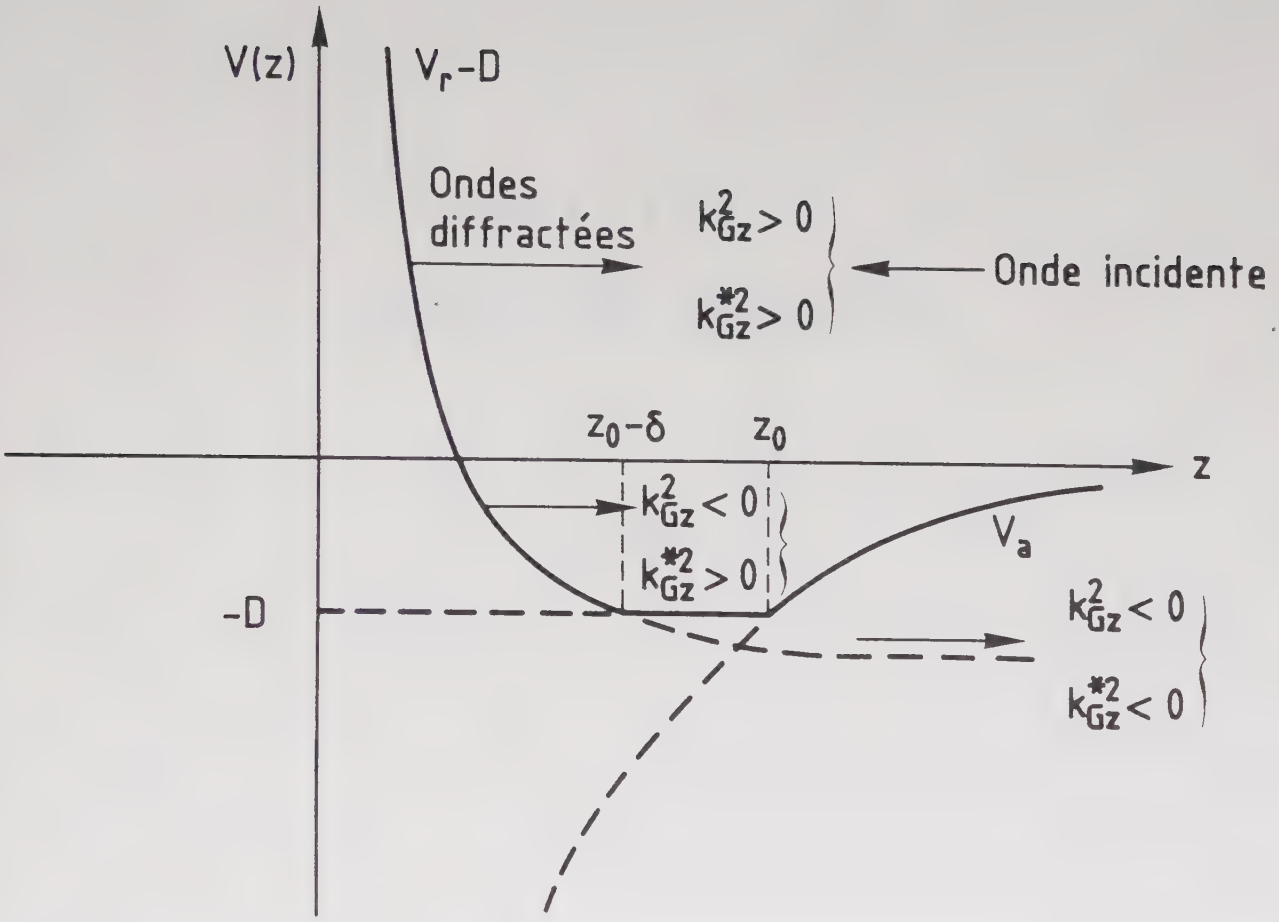

FIGURE 10 : Potentiel d'interaction He-Cuivre décomposé en deux parties : une partie répulsive $V_r(\vec{R},z)$ et une partie attractive $V_a(z)$ (Celli et al. [10]).

CHAPITRE III

RESONANCES AVEC LES ETATS LIES

1. INTRODUCTION

En principe les informations sur le potentiel d'interaction sont contenues dans l'analyse quantitative des pics de diffraction. Cependant, l'étude des résonances avec les états liés du potentiel (ou encore l'adsorption sélective des atomes incidents) permet de déterminer directement les niveaux d'énergie du puits de potentiel.

La condition cinématique de résonance se déduit de l'expression (11) :

$$k_{Gz}^2 = -\varepsilon_j = k_i^2 - (\vec{K}_o + \vec{G})^2 \qquad (38)$$

La particule est liée dans son mouvement perpendiculaire à la surface mais se déplace parallèlement à la surface dans un potentiel périodique avec le vecteur d'onde $(\vec{K}_o+\vec{G})$. Des effets de structure de bande peuvent se produire sur l'énergie parallèle $E_{//}$ qui dépend de $(\vec{K}_o+\vec{G})$. C'est le cas lorsque deux états de diffraction $\vec{G}_1$ et $\vec{G}_2$ sont liés sur deux niveaux ε_i et ε_j. On a alors deux états $(i,\vec{G}_1)$ et $(j,\vec{G}_2)$ de même énergie totale k_i^2. La dégénérescence de ces deux états peut être levée car ils sont couplés par la composante de Fourier du potentiel $v_{\vec{G}_1-\vec{G}_2}$.

Dans le cas d'une résonance isolée, la particule se déplace avec l'énergie $E_{//}$ d'une particule libre :

$$E_{//}(\vec{K}_o+\vec{G}) = \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{K}_o+\vec{G})^2 \qquad (39)$$

On négligera dans la suite la structure de bande du potentiel, c'est-à-dire que l'on étudie les niveaux d'énergie de la composante de Fourier d'ordre zéro, v_o, du potentiel.

Expérimentalement, on obtient la condition de résonance (38) en faisant varier la composante tangentielle $\vec{K}_o$ du vecteur d'onde incident $\vec{k}_i$, c'est-à-dire en faisant varier

l'angle d'incidence θ_i. Les résonances sont repérées à l'aide de la notation $\left({}^{n}x_{j}\,{}^{n}y\right)$ où n_x et n_y sont les indices du vecteur $\vec{G}$ résonnant. Durant une expérience l'énergie est fixée et l'angle d'incidence varie par pas de 0,5°. A chaque pas, on recherche le maximum d'amplitude du pic de diffraction étudié . La température du cristal est de 70 K. On fait régulièrement des flash à 500°C pour maintenir le signal à son amplitude maximum.

2. NIVEAUX D'ENERGIE

Nous n'avons pas observé de résonance sur la face 110. Ce fait expérimental est en accord avec des calculs récents [12] qui montrent que la largeur d'une résonance et son amplitude sont des fonctions croissantes de la corrugation de la surface. Pour la face 110, des largeurs de l'ordre de 0,01° sont prédites. Des résonances aussi étroites ne sont pas visibles avec notre détecteur. Sur la figure 11, on ne voit aucune variation brutale de l'intensité du spéculaire dans la région intéressante, c'est-à-dire à partir de l'angle pour lequel le pic 10 disparaît dans le puits (cet angle est repéré par une flèche verticale sur la figure).

En revanche sur les faces plus corruguées, on observe très bien les résonances. Les figures (12) à (23) montrent les résultats expérimentaux obtenus sur les faces 113 et 115 pour les deux énergies incidentes disponibles.

Sur la face 113 (Figure 12) pour le spéculaire à 21 meV trois minimums apparaissent à θ_i = 60,5°, 55° et 52° et correspondent successivement à la résonance du pic 10 avec les niveaux j = 0, 1, 2. Les résonances avec les niveaux j > 2 ne sont pas observées Sur le pic $\bar{1}0$ (Figure 13) on observe aussi les résonances du pic 10 aux mêmes angles d'incidence. Sur le pic 10 (Figure 14) ce sont les résonances

du pic 20 qui sont visibles sur les mêmes niveaux j = 0, 1, 2. L'énergie des états liés a été calculée à partir de la position angulaire des résonances en utilisant la relation (38). On obtient les valeurs suivantes :

$$\text{Face 113} \quad \begin{cases} \varepsilon_o = 4,6 \pm 0,1 \text{ meV} \\ \varepsilon_1 = 2,2 \pm 0,1 \text{ meV} \\ \varepsilon_2 = 1,0 \pm 0,1 \text{ meV} \end{cases}$$

Les barres d'erreurs sont principalement dues aux incertitudes sur la mesure des angles d'incidence.

L'expérience identique a été faite sur la face 113 à 63 meV. Le spéculaire (Figure 15) montre deux minimums nets à 64,5° et 62°, plus un léger creux à 61°. Ce sont bien les résonances du pic 10 correspondant aux trois niveaux d'énergie déterminés à basse énergie. Les résonances sont toutefois moins accusées qu'à 21 meV et on n'observe rien sur les pics 10 et $\bar{1}0$ (Figures 16 et 17).

Sur la face 115, les résonances sont, d'une manière générale, beaucoup plus fortes, en particulier à basse énergie (Figure 18). Pour le spéculaire, quatre maximums sont présents à θ_i = 72°, 64°, 60,5° et 59,5° (j = 0, 1, 2, 3). Sur le pic $\bar{1}0$ (Figure 19) ces résonances apparaissent comme des minimums aux mêmes angles mais la résonance avec j = 3 est très peu visible. Par rapport à la face 113, on observe en plus des structures qui correspondent aux résonances avec les pics 20 et 30 (Figures 18 et 19).

A haute énergie les résultats sont similaires (Figures 20 à 23) excepté l'absence des résonances avec le pic 30. On remarque aussi que la variation des pics de diffraction en fonction de θ_i présente de grandes ondulations.

Les quatre résonances observées sur la face 115 correspondent aux niveaux d'énergie suivants :

Face 115

$$\begin{cases} \varepsilon_o = 4,45 \pm 0,15 \text{ meV} \\ \varepsilon_1 = 2,1 \pm 0,1 \text{ meV} \\ \varepsilon_2 = 0,9 \pm 0,1 \text{ meV} \\ \varepsilon_3 = 0,35 \pm 0,15 \text{ meV} \end{cases}$$

Pour les deux faces 113 et 115 seules les résonances avec les vecteurs $\vec{G}$ dans le plan d'incidence sont observées, ce qui confirme que la corrugation du potentiel est essentiellement à une dimension.

On voit que les niveaux d'énergie sont identiques sur les deux faces aux incertitudes expérimentales près. On peut en conclure que le puits de potentiel ne dépend pas de manière significative de la structure cristallographique de la surface de cuivre.

3. AJUSTEMENT AVEC LE POTENTIEL 9-3 ET AVEC LE POTENTIEL DE MORSE

Il est intéressant de regarder quelques modèles de potentiel pour lesquels on connaît une expression analytique des niveaux d'énergie. Des calculs théoriques de physisorption ont été faits avec plus ou moins d'approximation, notamment sur la partie répulsive du potentiel [13,14,15]. La partie attractive du potentiel est mieux connue et varie comme $C_3\ z^{-3}$ à longue distance [13,16,17]. Elle est due à des forces de Van der Waals entre le dipôle induit dans l'atome incident et le dipôle instantané des électrons de la surface. La profondeur du puits de potentiel dépend dans une large mesure de la partie attractive par l'intermédiaire du coefficient C_3 qui est donné par l'expression :

$$C_3 = \frac{1}{4\pi} \int_o^\infty \alpha(i\omega)\ \frac{\varepsilon(i\omega) - 1}{\varepsilon(i\omega) + 1}\ d\omega \qquad (40)$$

où $\alpha(i\omega)$ et $\varepsilon(i\omega)$ sont respectivement la polarisabilité de l'atome incident et la constante diélectique du solide, toutes deux évaluées à la fréquence imaginaire $i\omega$. Dans cette expression, la polarisabilité $\alpha(i\omega)$ joue un rôle dominant.

On peut calculer la profondeur du puits de potentiel He-Cu à l'aide du potentiel 9-3 qui a la dépendance correcte en z^{-3} à l'infini :

$$V(z) = (3^{3/2}/2)\, D[(\sigma/z)^9 - (\sigma/z)^3] \qquad (41\ a)$$

D est la profondeur du puits et σ un paramètre d'échelle. Dans l'approximation W.K.B. [18,19] le spectre des niveaux d'énergie s'écrit :

$$\varepsilon_j = -D\left[1 - \frac{j + 1/2}{L}\right]^6 \qquad (41\ b)$$

$$L = \left(\frac{3,07}{\pi}\right)\left(\frac{2m\ D\ \sigma^2}{\hbar^2}\right)^{1/2}$$

Un ajustement de D et σ par moindre carré permet d'obtenir les quatre niveaux expérimentaux avec une très bonne précision :

$$D = 6,35 \pm 0,05 \text{ meV}$$
$$\sigma = 2,7 \pm 0,1 \text{ Å}$$

Les niveaux d'énergie correspondants sont donnés au tableau I avec les valeurs expérimentales.

La constante de Van der Waals C_3 déduite de cet ajustement avec le potentiel 9-3 est :

$$C_3 \text{ He-Cu} = 0,32 \pm 0,04 \text{ eV.Å}^3$$

La profondeur du puits est plus grande que la valeur interpolée de Weinberg et Merrill [20] (4,3 meV) et aussi plus grande que les valeurs calculées par Kleiman et Landman [13] (3,8 meV) et Zaremba et Kohn [14] (5,1 meV).

A la figure 24, nous avons comparé notre potentiel 9-3 ajusté avec celui calculé par Zaremba et Kohn. A part la profondeur du puits, la principale différence est que le potentiel calculé est moins raide dans sa partie répulsive. Ils calculent une constante de Van der Waals (0,225 eV.$\mathring{A}^3$) plus petite que notre valeur. La différence est certainement due à l'approximation grossière du calcul (le modèle du "jellium"). Mais d'un autre côté, notre valeur de C_3 est discutable car le potentiel 9-3 n'est ajusté que sur les quatre niveaux les plus profonds. Si des niveaux plus élevés avaient été mesurés, on peut penser que la forme simple 9-3 aurait été insuffisante et par conséquent C_3 serait modifié.

Le second potentiel ajusté est le potentiel de Morse :

$$V(z) = D\left[e^{-2\chi z} - 2\, e^{-\chi z}\right] \qquad (42\ a)$$

$$\varepsilon_j = -D\left[1 - \frac{(j+1/2)\,\hbar\chi}{(2mD)^{1/2}}\right]^2 \qquad (42\ b)$$

Le paramètre χ détermine la raideur des exponentielles . On a vu au chapitre II que l'on sait résoudre exactement l'équation intégrale de la diffusion avec ce potentiel. On aura donc l'occasion de comparer les résultats du calcul théorique avec les résultats expérimentaux. Cependant, on s'attend tout de suite à ce que le potentiel de Morse ne décrive pas correctement le puits de potentiel puisque la partie attractive ne possède pas a priori la bonne dépendance en z^{-3} à l'infini. En effet, le spectre des niveaux d'énergie ε_j ne reproduit que les deux niveaux les plus profonds, ε_o et ε_1, et l'écart avec les résultats expérimentaux devient important pour les autres comme on peut le voir sur le tableau I.

Les valeurs de D et χ ajustées avec les niveaux ε_o et ε_1 sont :

$$D = 6,0 \pm 0,1 \text{ meV}$$
$$\chi = 0,9 \pm 0,1 \ \mathring{A}^{-1}$$

Le potentiel obtenu est montré à la figure 24. La valeur de χ semble donner un potentiel trop "mou" par rapport au potentiel 9-3. En fait, nous verrons au prochain chapitre que l'étude des pics de diffraction avec le potentiel de Morse corrugué conduit à une valeur de χ plus grande : $\chi = 1{,}05\ \text{Å}^{-1}$. Avec cette valeur, la partie répulsive du potentiel de Morse se juxtapose avec celle calculée par Zaremba et Kohn.

Pour discuter plus en détails des résonances, il est nécessaire de connaître le profil de la corrugation qui nous permettra de faire des calculs théoriques. Aussi, l'étude du profil et du signe des résonances sera faite ultérieurement.

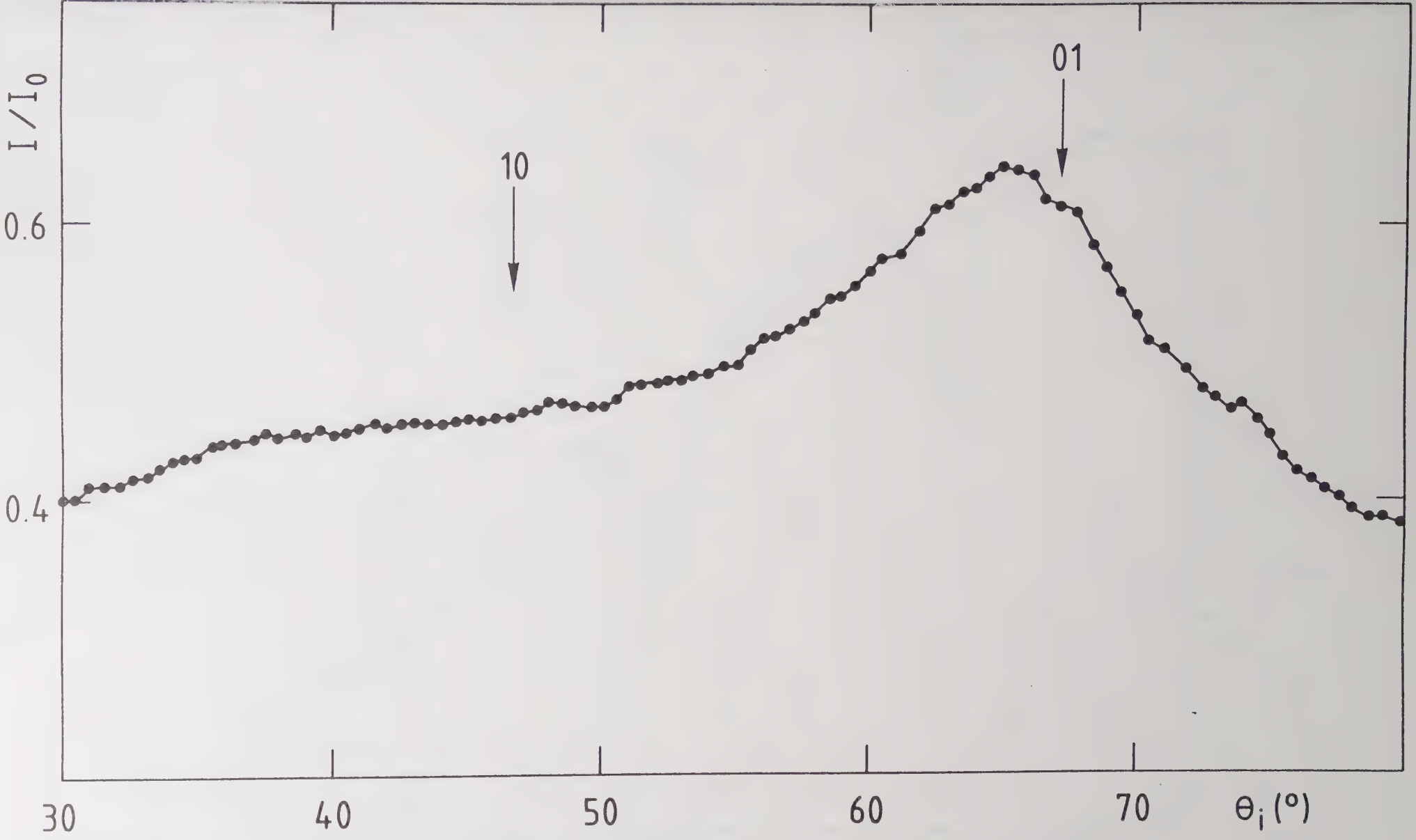

FIGURE 11 : Intensité du pic spéculaire en fonction de l'angle d'incidence θ_i sur Cu(110) à E_i = 21 meV. Les flèches verticales indiquent la position d'émergence des pics.

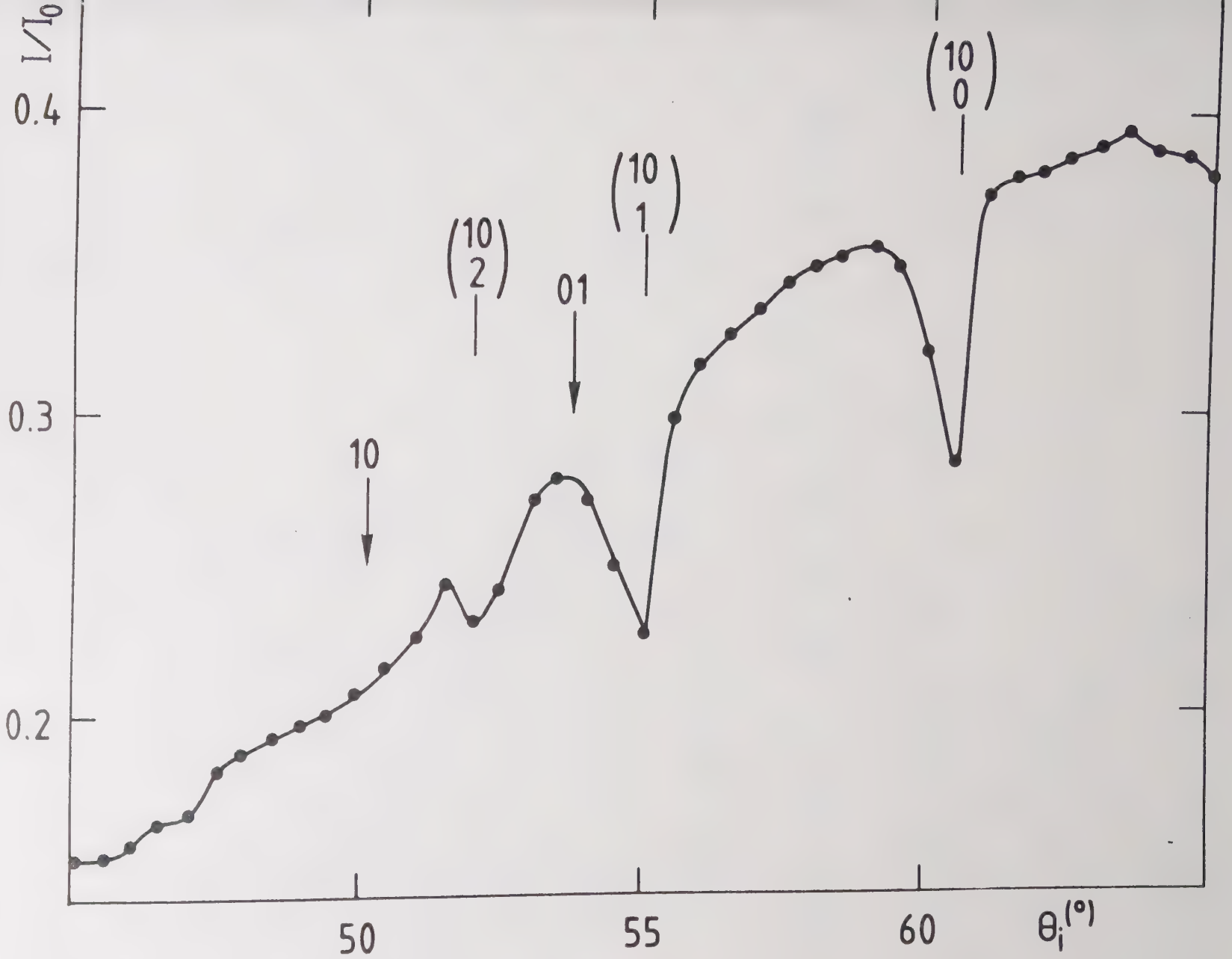

FIGURE 12 : Spéculaire en fonction de l'angle d'incidence sur Cu(113) à E_i = 21 meV.

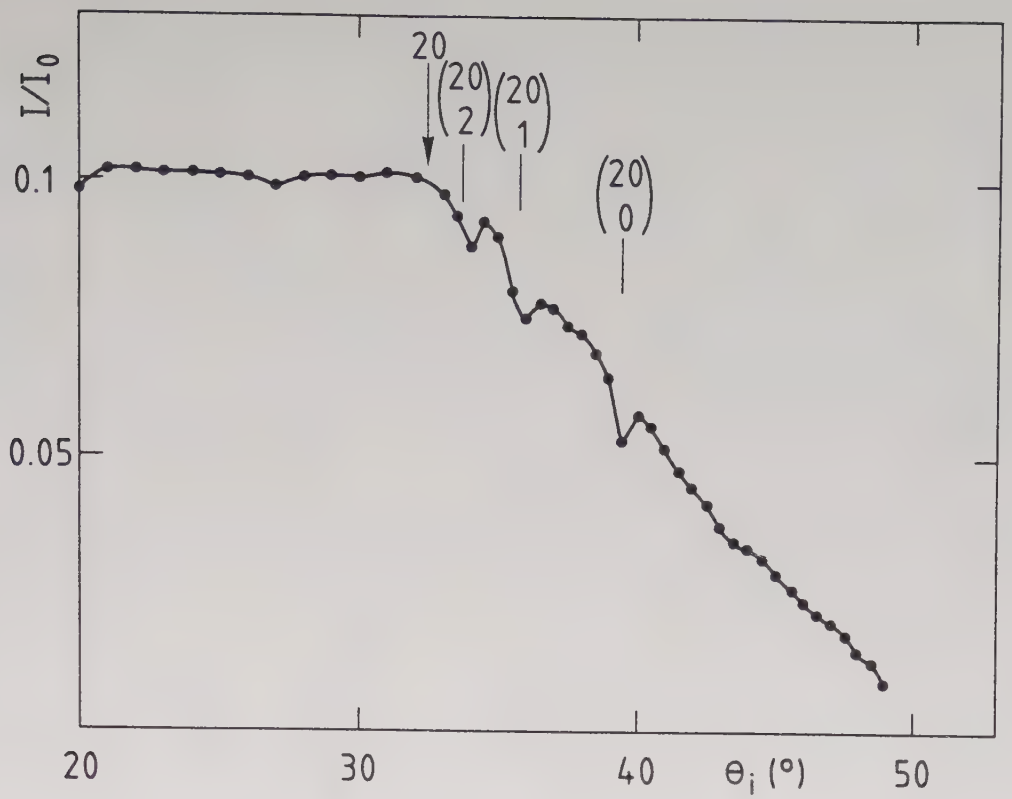

FIGURE 14 : Pic 10 en fonction de l'angle d'incidence sur Cu(113) à E_i = 21 meV.

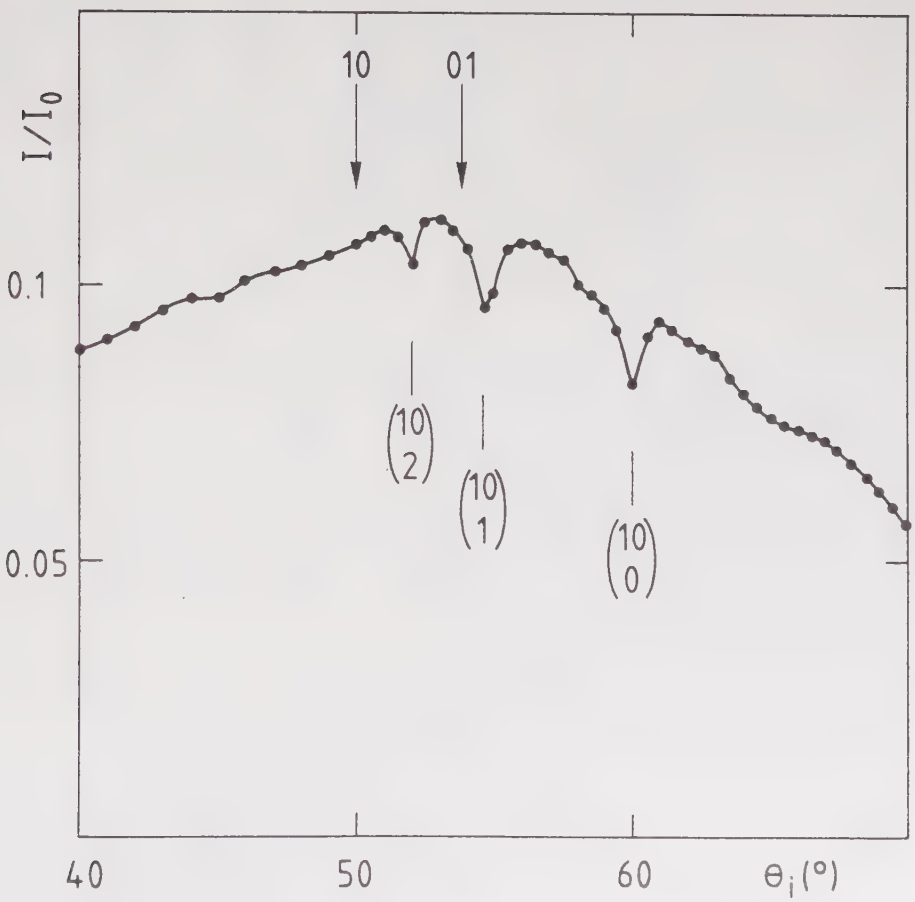

FIGURE 13 : Pic $\bar{1}0$ en fonction de l'angle d'incidence sur Cu(113) à E_i = 21 meV.

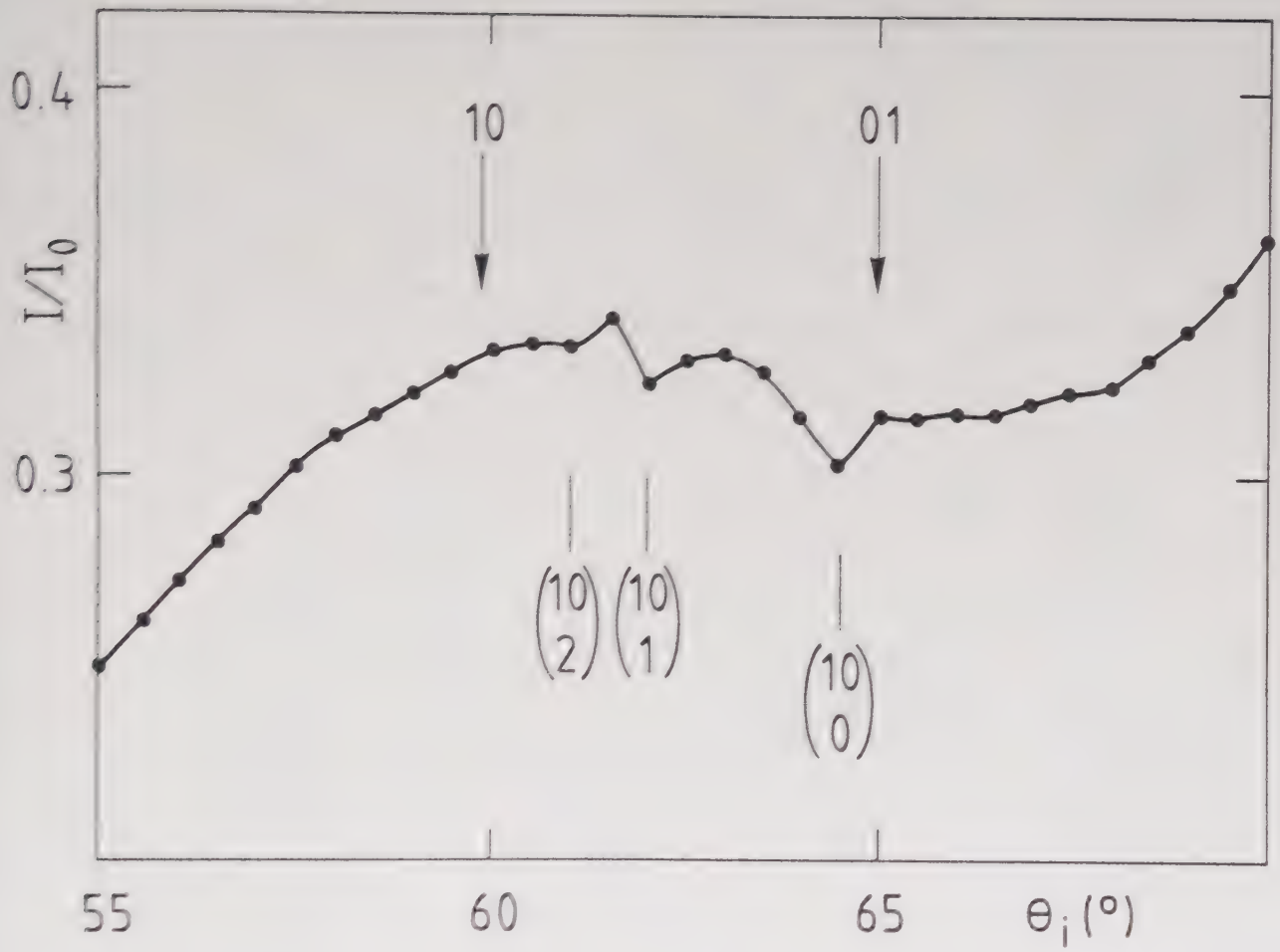

FIGURE 15 : Spéculaire en fonction de l'angle d'incidence sur Cu(113) à E_i = 63 meV.

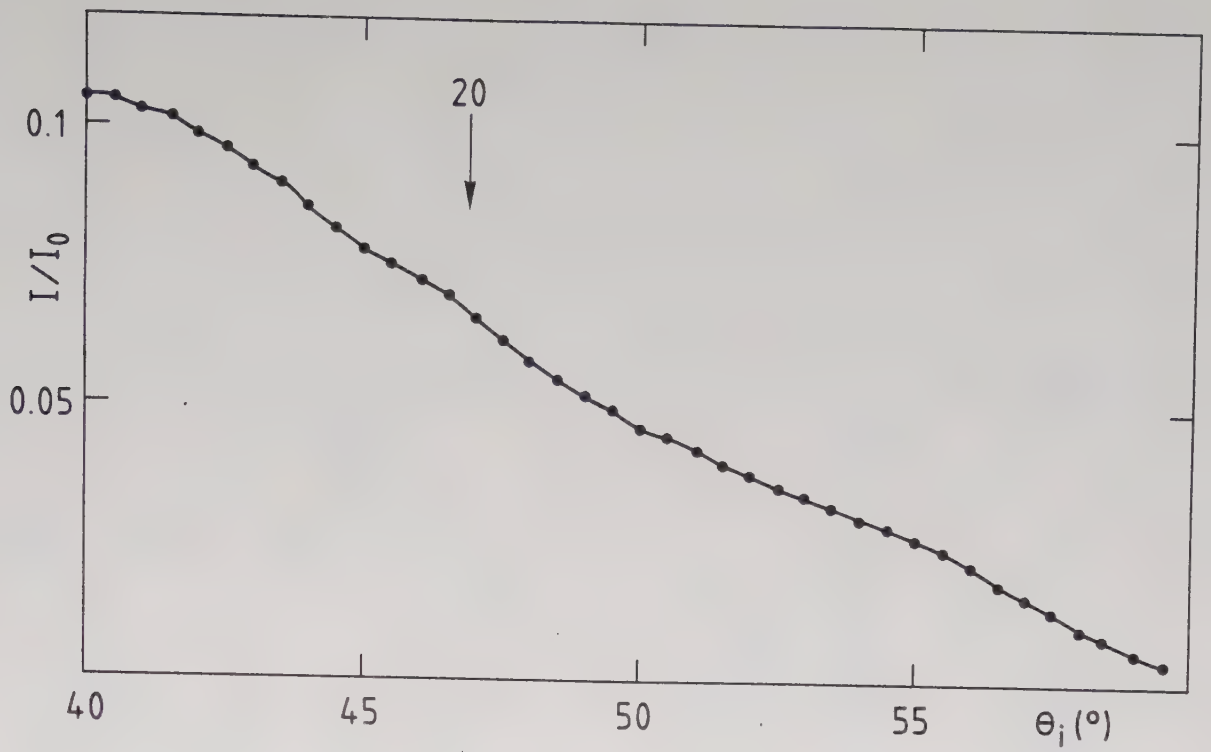

FIGURE 16 : Pic 10 en fonction de l'angle d'incidence sur Cu(113) à E_i = 63 meV.

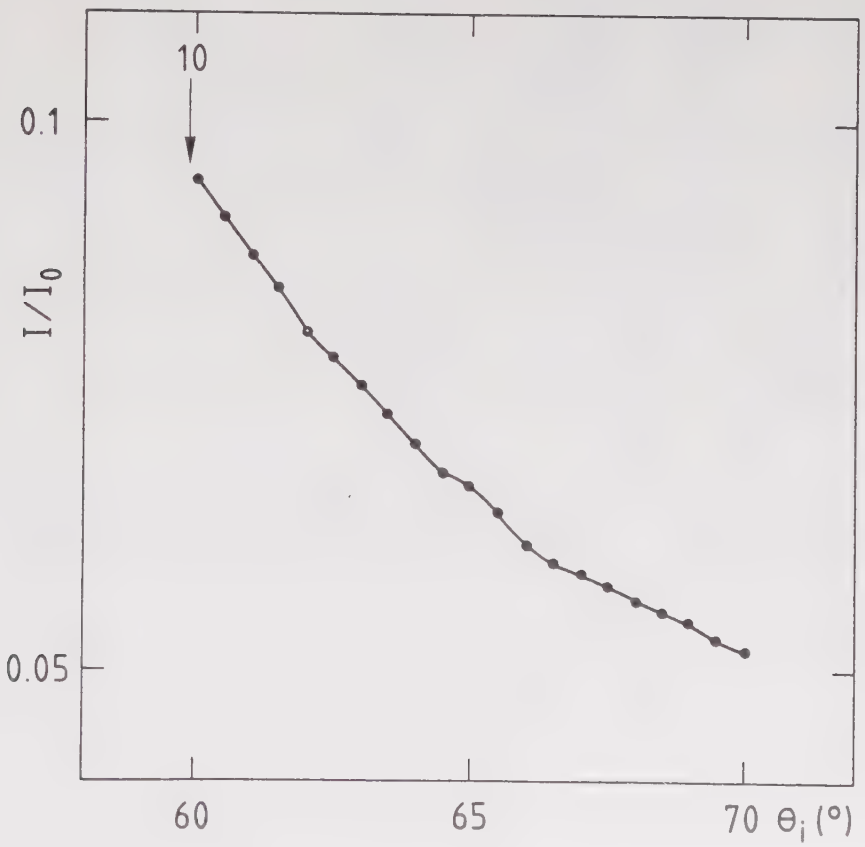

FIGURE 17 : Pic $\bar{1}0$ en fonction de l'angle d'incidence sur Cu(113) à E_i = 63 meV.

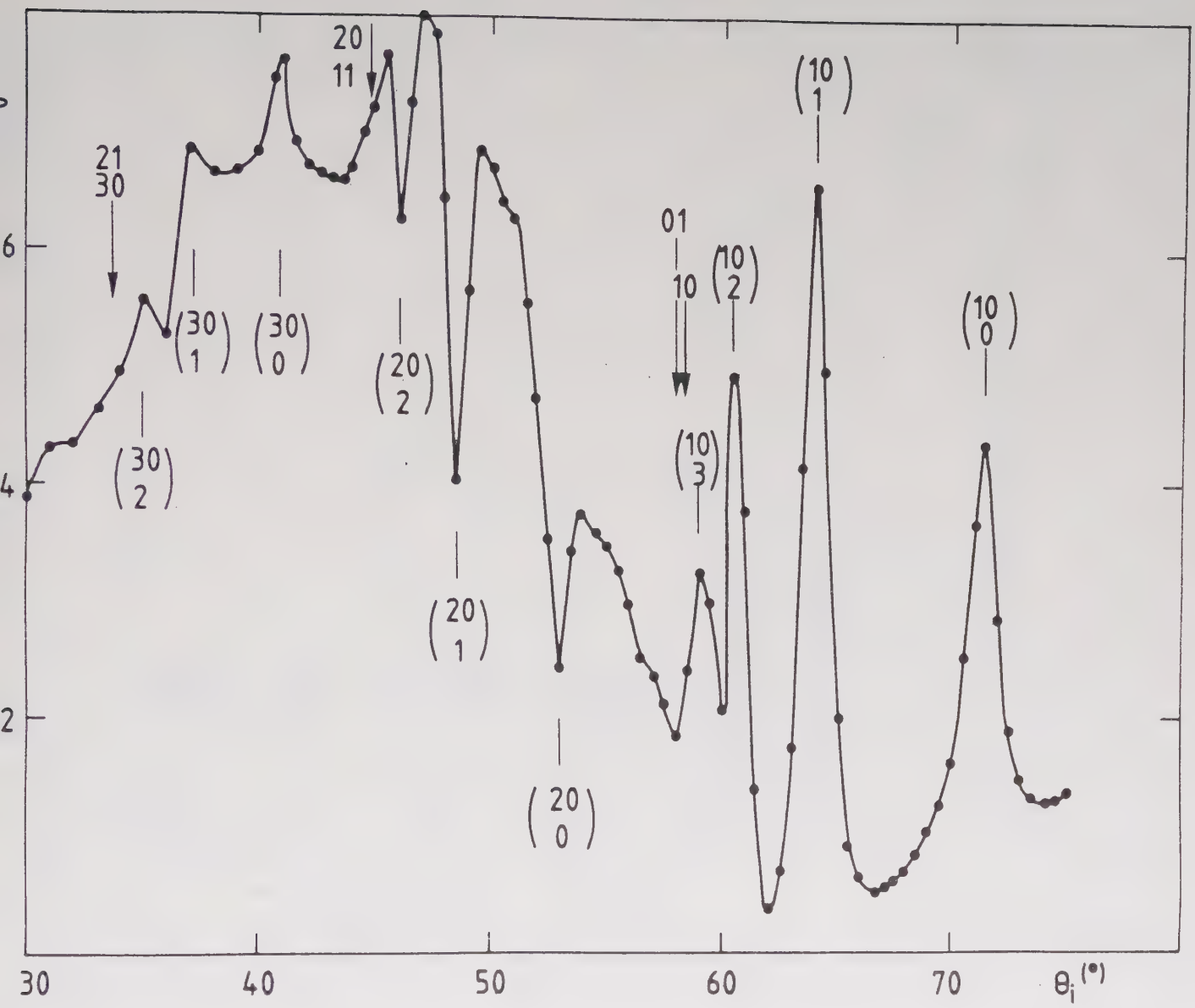

FIGURE 18 : Spéculaire en fonction de l'angle d'incidence sur Cu(115) à E_i = 21 meV.

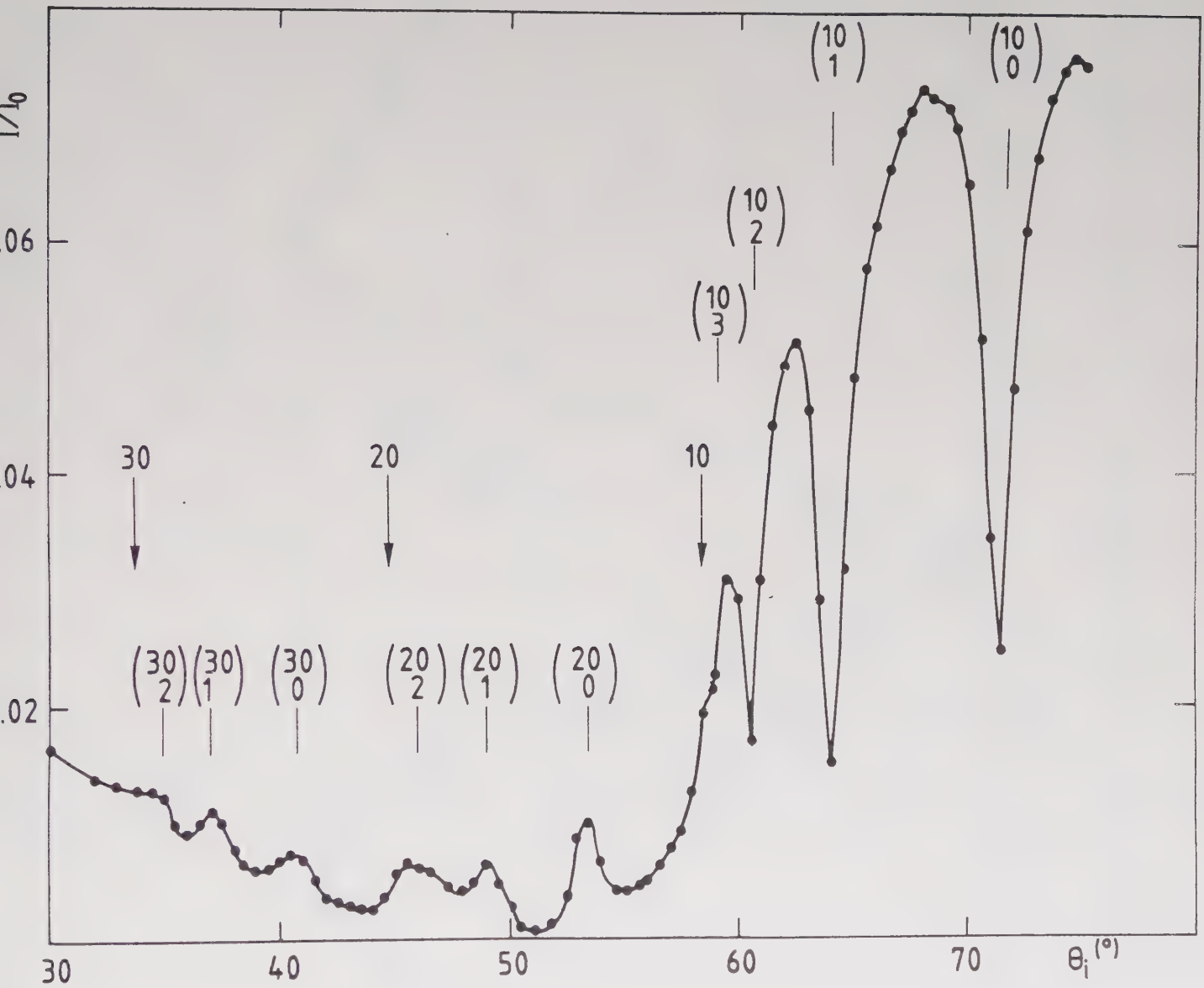

FIGURE 19 : Pic $\bar{1}0$ en fonction de l'angle d'incidence sur Cu(115) à E_i = 21 meV.

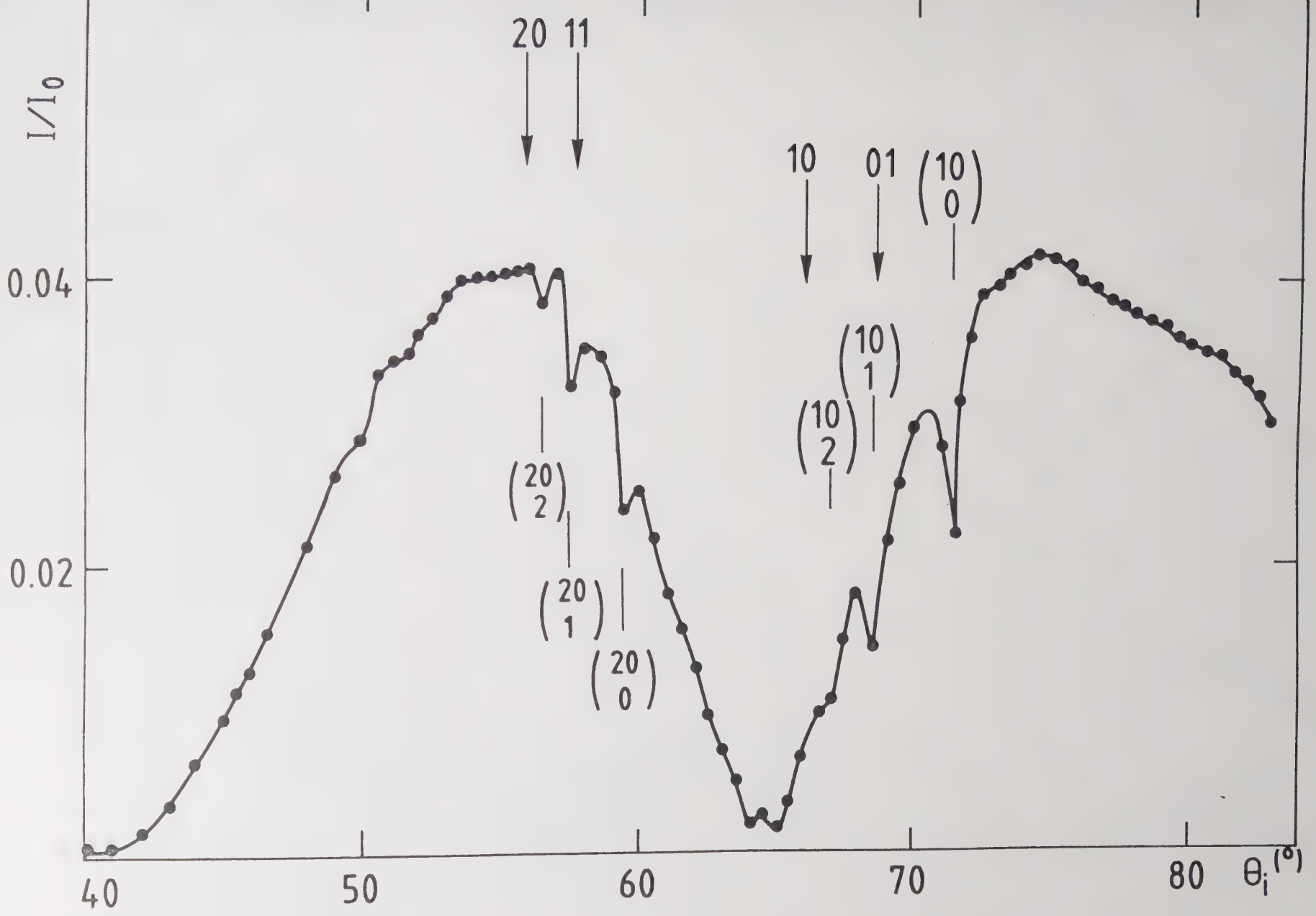

FIGURE 20 : Spéculaire en fonction de l'angle d'incidence sur Cu(115) à E_i = 63 meV.

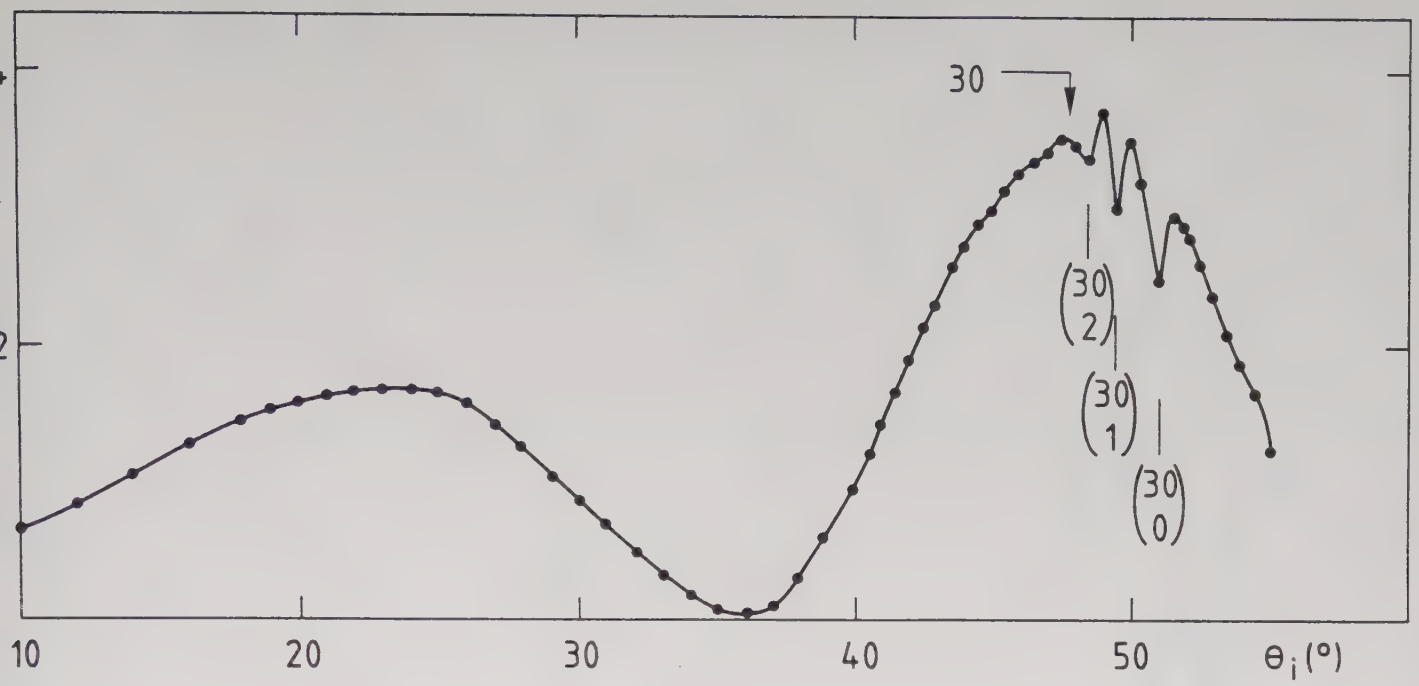

FIGURE 22 : Pic 20 en fonction de l'angle d'incidence sur Cu(115) à E_i = 63 meV.

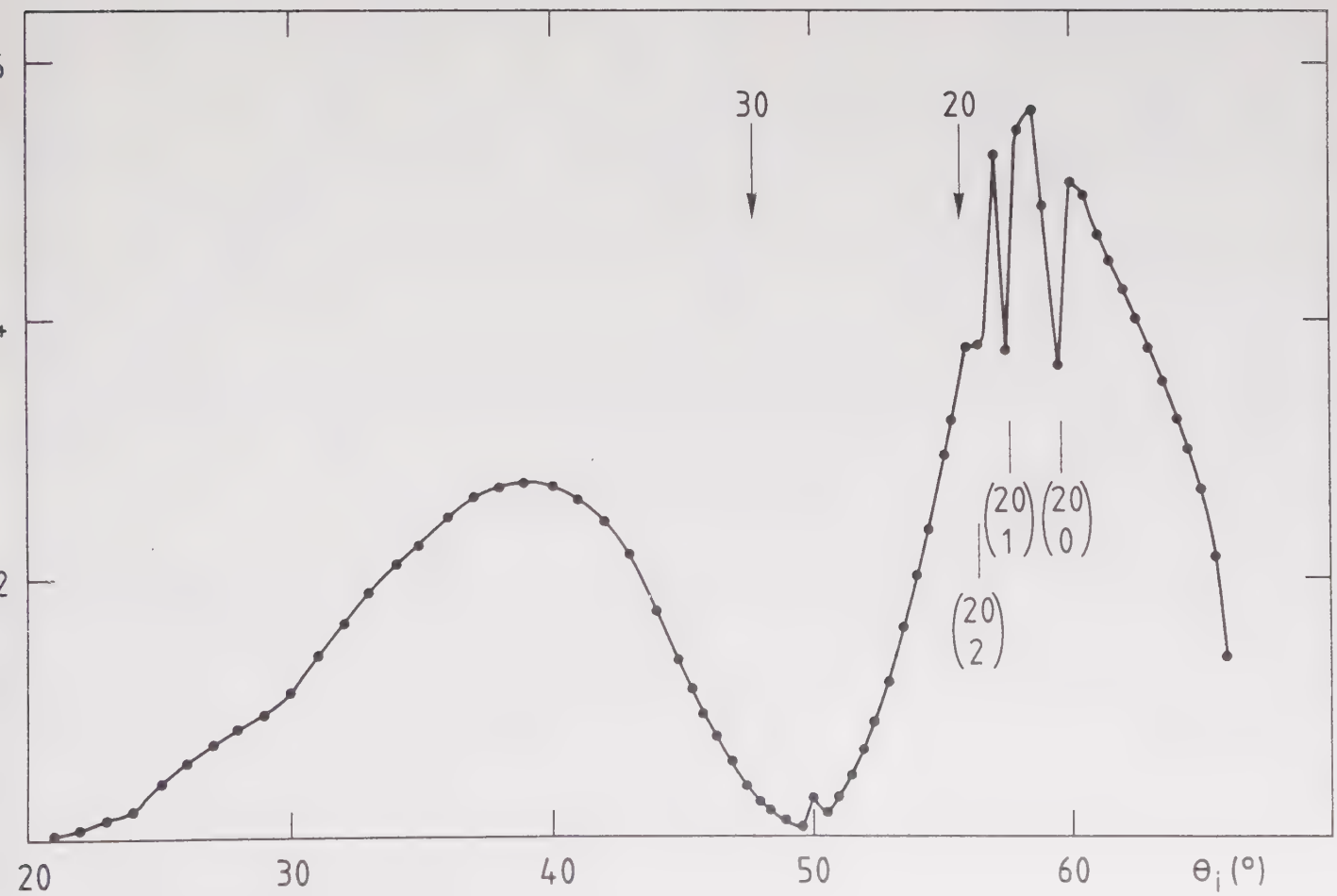

FIGURE 21 : Pic 10 en fonction de l'angle d'incidence sur Cu(115) à E_i = 63 meV.

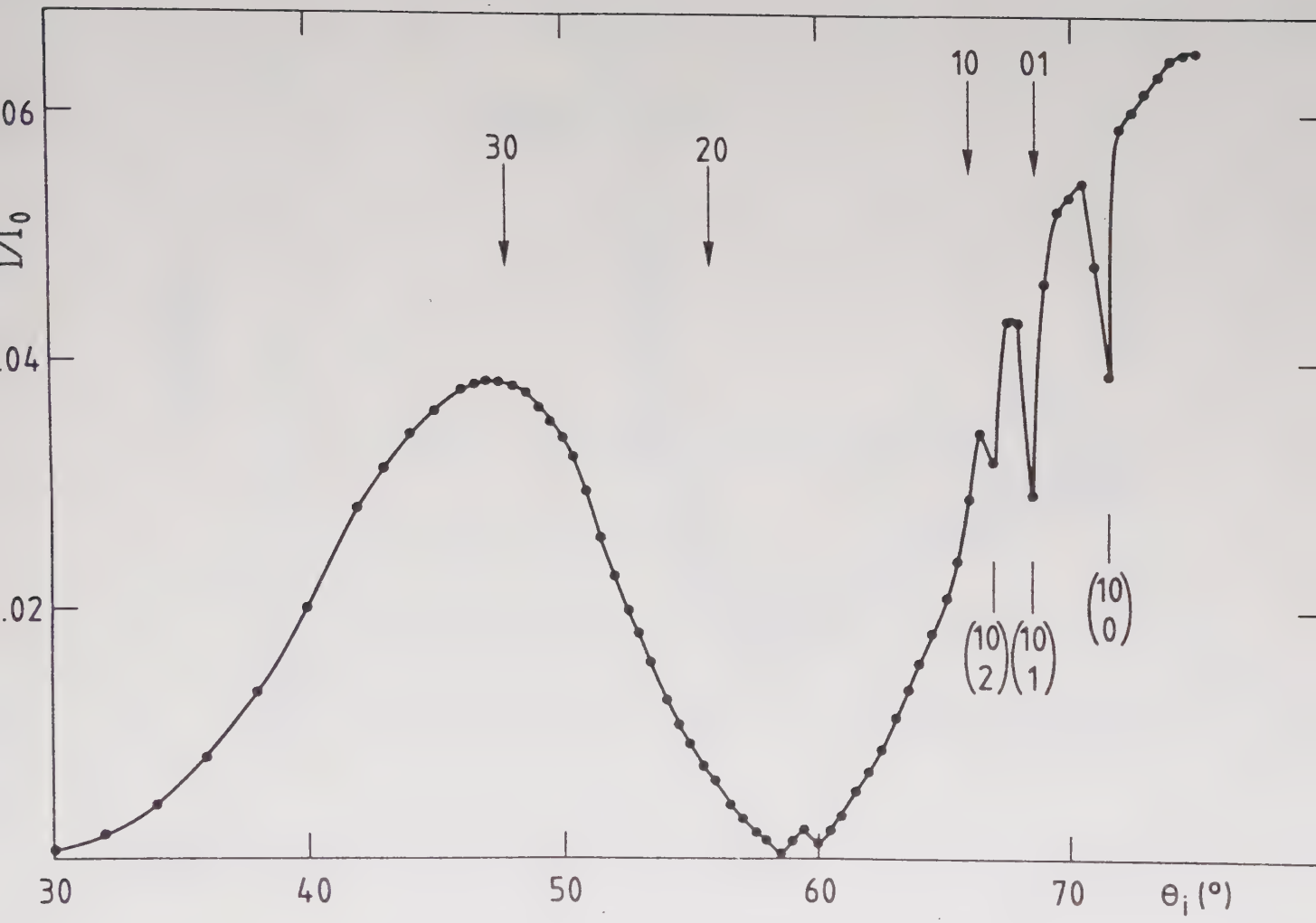

FIGURE 23 : Pic $\overline{1}0$ en fonction de l'angle d'incidence sur Cu(115) à E_i = 63 meV.

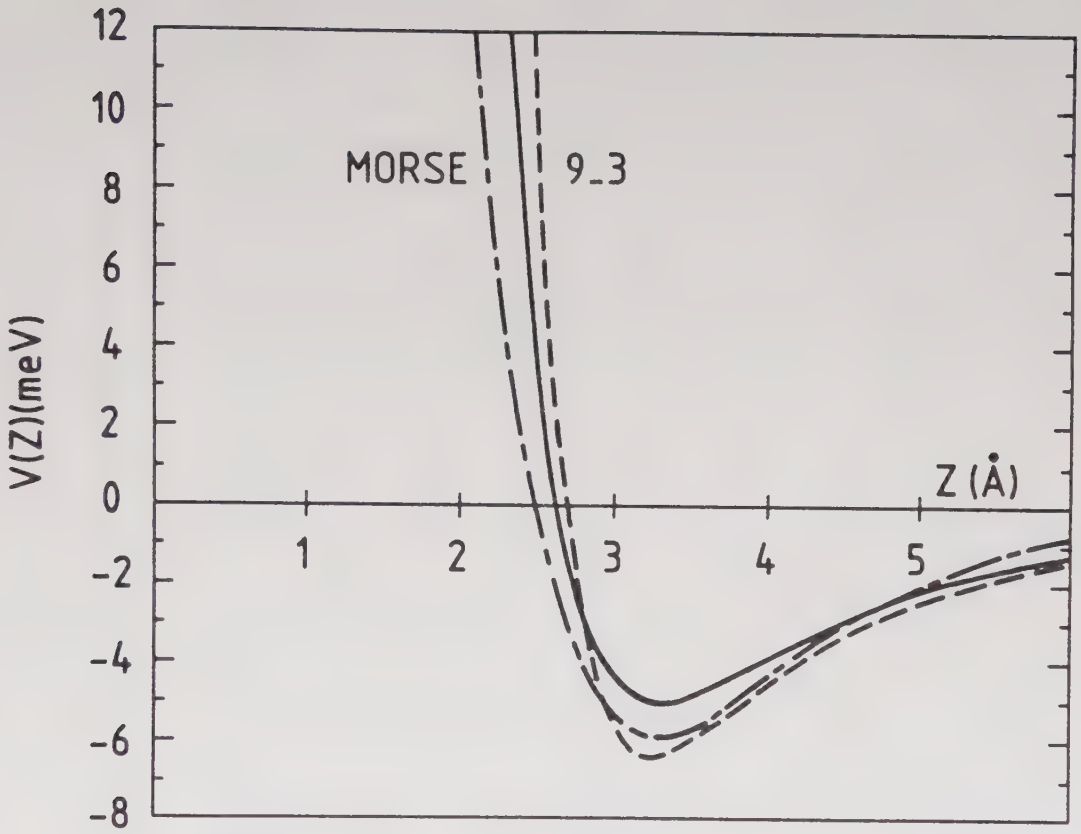

FIGURE 24 : Ajustement d'un potentiel 9-3 et d'un potentiel de Morse sur les niveaux d'énergie. Comparaison avec le calcul de Zaremba et Kohn [14] (ligne continue).

TABLEAU I

Niveaux d'énergie du potentiel He-Cu

	Cu (113)	Cu (115)	potentiel 9-3	potentiel de MORSE
ε_o (meV)	4,6 ± 0,1	4,45 ± 0,15	4,5	4,5
ε_1	2,2 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,2	2,2
ε_2	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,95	0,65
ε_3		0,35 ± 0,15	0,35	0,030

C H A P I T R E IV

ANALYSE QUANTITATIVE DES PICS DE DIFFRACTION

1. CORRECTION DE L'ATTENUATION THERMIQUE

1.1. FACTEUR DE DEBYE - WALLER

Nous avons considéré jusqu'à présent que les atomes formaient une structure bien régulière et qu'ils étaient figés dans leurs positions cristallographiques. De cette situation on déduit la position des pics de diffraction et la valeur des niveaux d'énergie.

En réalité tous les atomes bougent collectivement selon les modes propres de vibration du cristal. L'atome incident peut alors échanger de l'énergie avec le cristal sous la forme de phonons. Malgré l'agitation thermique, le cristal reste en moyenne périodique. Les déplacements des atomes sont corrélés et la diffusion élastique et inélastique reste par conséquent cohérente. La règle de conservation de la quantité de mouvement parallèle à la surface est toujours valable.

Quand la température du cristal augmente, la probabilité d'échange d'énergie à 1, 2 ou n phonons croît et la part de la diffusion inélastique augmente au détriment de la diffusion élastique. Chaque pic de diffraction élastique voit donc son amplitude décroître quand la température augmente; c'est ce que l'on voit sur les figures (25) à (39).

Ces courbes représentent la variation de $\log(I/I_o)$ en fonction de la température entre 70 K et 773 K. Le pas de la mesure est de 50 K. Les mesures ont été faites avec le détecteur de 2° d'ouverture afin d'enregistrer la totalité d'un lobe de réflexion par une seule mesure. La correction instrumentale est donc petite en générale sauf pour les pics de diffraction d'ordre élevé ou pour ceux qui sortent rasant.

Le cristal est refroidi de 773 K à 70 K, puis à nouveau chauffé jusqu'à 773 K afin de tester la réversibili-

té des mesures. En fait on n'observe que très rarement des écarts. Les seuls significatifs sont ceux enregistrés sur le spéculaire pour la face 110 à 20° et 67° (Figure 28 et Figure 30 : la valeur la plus élevée de la barre d'erreur est la mesure faite en refroidissant le cristal et la valeur la plus basse en le chauffant). L'origine de cet écart réside très probablement dans le fait que le cristal s'est pollué pendant les mesures à basse température. Dès que la température atteint une valeur de l'ordre de 300 K, le cristal se nettoie par désorption thermique et l'irréversibilité disparaît.

On voit sur ces courbes que le rapport $\log(I/I_o)$ décroît linéairement avec la température entre 100 K et 500 K. Au-delà de 500 K l'intensité du pic décroît plus vite. Pour les pics dont l'intensité est faible à 70 K ($I/I_o \leq 10^{-2}$) on obtient au contraire une augmentation apparente du signal à partir de 300 ou 400 K puis une saturation vers un rapport $I/I_o \simeq 10^{-3}$ (Figures 25, 26, 32, 33, 34). Il est clair que l'on est dans des conditions de température telle que la partie élastique mesurée devient petite devant la partie inélastique. A partir d'une température qui dépend de l'intensité du pic (température d'autant plus basse que le pic est faible) le lobe de réflexion élastique a pratiquement disparu . La figure (39) montre que l'inélastique commence à croître de manière importante à partir de 300 K. Avant cette température, le bruit de fond est de l'ordre de 10^{-4} puis atteint 10^{-3} à 800 K.

Les premiers calculs de diffusion inélastique ont été faits pour les rayons X et les neutrons thermiques dans l'approximation de Born [16,17]. On montre que l'intensité d'un pic élastique décroît avec la température selon la loi :

$$I = I_o \, e^{-2W(T)} \qquad (43)$$

où W(T) est le facteur de Debye-Waller

$$W(T) = \frac{1}{2} \langle\langle (\vec{Q} \cdot \vec{u})^2 \rangle\rangle \qquad (44)$$

et $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$

$\vec{k}_i$ et $\vec{k}_f$ sont les vecteurs d'ondes de la particule incidente avant et après la diffusion élastique et $\vec{u}$ est le déplacement d'un atome de la surface. Le signe << >> désigne la moyenne thermique sur l'ensemble des états possibles du cristal. Ce résultat a été généralisé au cas de la diffusion des atomes bien que les hypothèses qui conduisent à ce résultat ne soient plus valables en toute rigueur. D'une part, l'approximation de Born n'est plus justifiée (pour des corrugations élevées la diffusion multiple est importante), et d'autre part il faut tenir compte de la partie attractive du potentiel. Des résultats plus spécifiques à la diffusion des atomes ont été obtenus par Levi et Suhl [23]. Ils montrent que dans l'approximation des collisions rapides (temps de collision $< \frac{1}{\omega D}$, ωD fréquence de Debye du cristal : $4{,}6.10^{13}$ Hz pour le cuivre) on obtient une expression identique à (44). Pour tenir compte de la partie attractive du potentiel, on fait en général l'hypothèse qu'elle est indépendante du temps, c'est-à-dire qu'elle n'est pas influencée par le mouvement d'agitation thermique : c'est l'hypothèse de Beeby [11]. On a vu que dans ces conditions le seul effet du puit de potentiel est de modifier la composante perpendiculaire des vecteurs d'onde incident et réfléchi (on change k_{Gz} en k^*_{Gz}). Avec ces deux approximations, on obtient une expression simple du facteur de Debye-Waller :

$$W(T) = \frac{1}{2} \langle\langle (\Delta k^*_z \, u_z + \vec{G} \cdot \vec{u}_{//})^2 \rangle\rangle \qquad (45)$$

où on a décomposé le mouvement d'un atome en mouvement perpendiculaire u_z et mouvement parallèle $\vec{u}_{//}$ à la surface. On doit mettre tout de suite en évidence le fait que l'expression (45) obtenue pour $W(T)$ néglige totalement la corrélation entre les mouvements des atomes. C'est pour cette raison que n'intervient que le mouvement individuel d'un atome quelconque de la surface. On va voir que cette approximation n'est pas justifiée. Pour le spéculaire, $\vec{G} = 0$ et on obtient :

$$W(T) = \frac{1}{2} \Delta k_z^{*2} \langle\langle u_z^2 \rangle\rangle \qquad (46)$$

avec $\Delta k_z^* = 2\, k_{oz}^*$

Le déplacement quadratique moyen des atomes de surface s'écrit dans le développement haute température [24] ($T >> \theta_D$, température de Debye) :

$$\langle\langle u_z^2 \rangle\rangle = \frac{k_B T}{K} \langle\langle U_z^2 \rangle\rangle \qquad (47)$$

K est la constante de rappel des forces harmoniques centrales : $K = 2{,}8.10^4$ dyne.cm^{-1} pour une température $\theta_D = 350$ K. $\langle\langle U_z^2 \rangle\rangle$ est un déplacement quadratique moyen réduit, sans dimension.

On obtient un facteur de Debye-Waller proportionnel à la température et donc une décroissance linéaire de $\log(I/I_o)$ avec T. Expérimentalement on observe encore une linéarité en-dessous de 350 K car les écarts par rapport au développement haute température ne sont pas assez sensibles pour être mesurables sauf peut-être à 70 K (voir les figures). Au-dessus de 500 K les écarts à la linéarité sont dûs partiellement à des effets anharmoniques.

Qualitativement, l'expérience est en accord avec les prédictions des équations 43, 46 et 47 mais quantitativement on observe de grands écarts. En particulier l'expression 46 permet de calculer D et $\langle\langle u_z^2 \rangle\rangle$ à l'aide des valeurs expérimentales des courbes d'atténuation thermique pour les pics spéculaires. On obtient par régression linéaire sur la face 110 :

$$D = 15 \text{ meV}$$
$$\langle\langle U_z^2 \rangle\rangle = 0{,}23$$

La valeur du puits est tout à fait en désaccord avec celle déduite des résonances. D'autre part, le déplacement quadratique moyen d'un atome de cuivre sur la face 110 a été calculé par Armand [25] :

$$\langle\langle U_z^2 \rangle\rangle = 0,832$$

La valeur expérimentale est beaucoup plus faible. Cette diminution peut s'expliquer, du moins qualitativement, si on considère l'effet de taille de l'atome incident. Le rayon de Van der Waals de l'atome d'hélium vaut 2,6 Å [26] c'est-à-dire pratiquement la distance interatomique des atomes de cuivre. On imagine alors facilement que l'atome incident entre en collision simultanément avec plusieurs atomes de la surface.

L'approximation du facteur de Debye-Waller qui néglige les corrélations entre atomes doit par conséquent être fausse. Une description mieux adaptée à ce point de vue est celle d'Armand et Manson [27]. Ils obtiennent un résultat identique à l'expression (45), mais dans laquelle les déplacements quadratiques moyens à prendre en compte sont ceux de translation de la surface du cristal. Le déplacement de la surface peut être défini arbitrairement comme la moyenne des déplacements de quelques atomes (par exemple les atomes d'une cellule élémentaire). On a alors besoin, en plus, des déplacements corrélés moyens des atomes qui ont été aussi calculés par Armand [25]. Le résultat est une diminution de $\langle\langle U_z^2 \rangle\rangle$ de la surface vue par l'atome incident (effet Armand), ce qui va dans le sens des résultats expérimentaux.

1.2. EXTRAPOLATION A 0 K - UNITARITE

En extrapolant la partie linéaire des courbes d'atténuation thermique jusqu'à 0 K on obtient l'intensité des pics de diffraction donnée par un cristal au repos. Ces valeurs, une fois corrigées de l'élargissement instrumental, peuvent être comparées aux résultats des calculs théoriques élastiques.

Les tableaux II et III regroupent les résultats expérimentaux obtenus sur la face 110 et la face 113, avec l'extrapolation à 0 K et la correction instrumentale à

appliquer. Certains pics sont trop faibles pour tracer des courbes d'atténuation thermique ; c'est pourquoi on utilise la valeur mesurée à 70 K. Les barres d'erreur sont déterminées en évaluant l'incertitude sur l'extrapolation linéaire. L'incertitude est donc grosso modo proportionnelle à l'intensité du pic de diffraction. A 77 ° sur la face 110, la courbe d'atténuation thermique ne présente pas de partie linéaire (Figure 27). L'extrapolation est donc très imprécise.

L'unitarité "in plane" représente la somme des intensités des pics mesurés dans le plan d'incidence qui, rappelons le, sont les seules mesures accessibles par le dispositif expérimental. Sur la face 110, l'unitarité "in plane" est voisine de 1, aux incertitudes expérimentales près, excepté à incidence voisine de la normale : à θ_i = 32,5° pour 63 meV et θ_i = 20° pour 21 meV. Sur la face 113, l'unitarité "in plane" est plus faible, de l'ordre de 0,8 pour les deux énergies.

Sur la face 110, le défaut d'unitarité à incidence normale peut être une indication qu'il existe une légère diffraction hors du plan d'incidence (diffraction "out of plane"). Mais, lorsque l'angle d'incidence augmente, le spéculaire devient très important et la faible diffraction "out of plane" est négligeable.

Sur la face 113, on observe aussi le même phénomène. L'unitarité "in plane" est plus faible à incidence vers la normale : 0,69 à 30° par rapport à 0,85 à 45° pour 63 meV ; 0,73 à 20° par rapport à 0,78 à 42° pour 21 meV. Mais on observe en plus une baisse de l'unitarité à 75°. Il semble qu'un nouveau phénomène apparaisse vers les incidences rasantes qui tend à diminuer l'intensité dans les lobes de réflexion élastiques. C'est ce qui arrive, par exemple, si la surface de l'échantillon n'est pas uniformément nettoyée, c'est-à-dire mieux nettoyée au centre qu' à la périphérie. Lorsque l'angle d'incidence augmente, le faisceau incident s'étend sur une portion plus grande du diamètre et voit par conséquent une surface moins propre. A ceci s'ajoute l'effet "d'om-

bre" dû aux impuretés adsorbées. Cet effet est d'autant plus important que l'incidence est plus rasante et réduit la surface propre utile au profit de la diffraction sur les impuretés.

Finalement, les deux causes envisagées pour expliquer le défaut d'unitarité "in plane", à savoir la diffraction "out of plane" et les imperfections de la surface, peuvent jouer simultanément, la deuxième cause masquant la première. On a constaté que l'unitarité "in plane" moyenne était encore plus faible sur la face 115 et sur la face 117 [3]. On pense que l'existence de marches avec des terrasses plus ou moins longues doit favoriser l'apparition de défauts de surface (crans de marches, adatomes, etc ...)

2. COMPARAISONS DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC LES MODELES THEORIQUES - PROFIL DE CORRUGATION

Les résultats expérimentaux ont été comparés aux calculs théoriques en utilisant les modèles de potentiel décrits au chapitre II . Pour les calculs du mur dur avec un puits on a besoin de résoudre le système d'équations :

$$\sum_{N'} [\delta_{NN'} - R_N \, S(\vec{N},\vec{N}')] \, X_{N'} = R_N \, S(\vec{N},\vec{O}) \qquad (48)$$

Le coefficient de réflexion R_G étant donné par :

$$R_G = \frac{k^*_{Gz}}{k^*_{oz}} \left| S(\vec{G},\vec{O}) + \sum_N S(\vec{G},\vec{N}) \, X_N \right|^2 \qquad (49)$$

Pour le calcul du coefficient R_N, on utilise l'approximation de Hutchison [28]. Puisque $|R_N| = 1$, on peut écrire :

$$R_N \, S(\vec{N},\vec{N}) = |S(\vec{N},\vec{N})| \, e^{i\delta(\varepsilon)} \qquad (50)$$

$S(\vec{N},\vec{N})$ est le coefficient de réflexion spéculaire sur la partie répulsive. La condition $e^{i\delta(\varepsilon)} = 1$ donne les états liés ε_j du puits de potentiel. Après un aller et retour dans le puits, le déphasage de l'onde doit être un multiple de 2π :

$$\delta(\varepsilon_j) = 2\pi\, n_j \tag{51}$$

La connaissance du spectre des niveaux d'énergie donne une relation du type :

$$\varepsilon_j = f(n_j) \tag{52}$$

L'approximation consiste à extrapoler la relation (52) en dehors des états liés pour la variable continue n :

$$\delta(\varepsilon) = 2\pi\, n = 2\pi\, f^{-1}(\varepsilon) \tag{53}$$

Pour toute énergie $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^*_{Nz}}{2m} - D$, on aura le déphasage $\delta(\varepsilon)$ par la relation (53) et le coefficient de réflexion R_N par la relation (50).

Pour tous les modèles de potentiel, la corrugation $\varphi(\vec{R})$ est un paramètre ajustable. Avec le mur dur avec un puits on a besoin de connaître en plus la forme du puits de potentiel : on a choisi le potentiel 9-3 qui reproduit bien les quatre niveaux d'énergie expérimentaux. Avec le potentiel de Morse corrugué les paramètres D et χ n'ont été déterminés qu'à l'aide des deux premiers niveaux expérimentaux. Dans ces conditions on a préféré garder χ comme paramètre ajustable et prendre pour D la valeur 6,35 meV. Il est en effet raisonnable de penser que loin des résonances l'intensité des pics est plus sensible à la partie répulsive qu'à la forme du puits. Il reste maintenant à ajuster une forme de corrugation $\varphi(\vec{R})$. Dans une première étape on choisit une corrugation unidimensionnelle $\varphi(x)$ où x est dans le plan d'incidence et on suppose que le profil est sinusoïdal :

$$\varphi(x) = h\, a_x \cos\left(\frac{2\pi x}{a_x}\right) \tag{54}$$

h est l'amplitude relative de la corrugation. Afin que la comparaison avec les calculs soit plus facile, les intensités expérimentales montrées sur les figures ont été normalisées pour obtenir une unitarité "in plane" égale à 1.

2.1. FACE 110

Le calcul du mur dur sans puits a été fait dans l'approximation eikonale étant donné que la corrugation est faible sur cette face. La valeur de h est ajustée par une méthode de moindres carrés sur les résultats expérimentaux correspondants à une énergie fixée. La même valeur de h est utilisée pour le calcul du mur dur avec un puits. Les paramètres h et χ du potentiel de Morse corrugué ont été déterminés par des essais successifs afin d'obtenir le meilleur ajustement possible. On a aussi utilisé le potentiel exponentiel corrugué (potentiel de Morse avec D = 0). Une comparaison entre ces différents modèles est montrée sur les figures (40) et (41). Les différents modèles sont désignés de la manière suivante :

CHW (Corrugated Hard Wall) : mur dur sans puits,

CHWW (Corrugated Hard Wall with a Well) : mur dur avec puits,

CE (Corrugated Exponential) : potentiel exponentiel corrugué,

CM (Corrugated Morse) : potentiel de Morse corrugué.

I1 est clair en voyant ces figures que le potentiel du mur dur ne décrit pas correctement les variations de l'intensité en fonction de l'angle d'incidence. Les valeurs expérimentales décroissent beaucoup plus vite vers les incidences rasantes. Nous avons essayé d'améliorer l'ajustement en ajoutant d'autres composantes de Fourier dans la corrugation, mais sans résultats. La procédure d'ajustement par moindres carrés conduit à la même amplitude pour la première

composante et à des valeurs extrêmement faibles pour les autres. L'introduction d'un puits D agit dans le mauvais sens puisqu'il augmente les pics $\bar{1}0$ et $\bar{2}0$ plus à incidence rasante qu'à incidence normale. Ceci est simplement dû à l'effet de réfraction du vecteur d'onde incident (effet Beeby) qui diminue l'angle d'incidence dans le puits et, par conséquent, tend à réduire les variations des pics avec l'incidence. On voit aussi en comparant les modèles que l'addition d'un puits augmente l'intensité des pics de diffraction d'ordre différent de zéro et agit comme si la corrugation h était plus grande.

Le paramètre déterminant dans l'ajustement du potentiel de Morse est la raideur χ de l'exponentielle. La valeur finie de χ a pour effet d'augmenter les variations des pics $\bar{1}0$ et $\bar{2}0$ avec l'angle d'incidence. Cette différence de comportement entre le mur dur (pour lequel $\chi = +\infty$) et le potentiel de Morse peut être relié à la pénétration de l'onde dans le potentiel dans le cas du Morse. Au point de "rebroussement" l'onde est sensible à la pente du potentiel à cet endroit. Elle pénètre par effet tunnel d'autant plus que son énergie perpendiculaire $k^{*}_{Gz}{}^{2}$ est plus faible, ou encore que l'angle est plus rasant.

La comparaison des écarts entre le calcul du mur dur et celui du potentiel de Morse montre que l'atténuation d'un pic de diffraction par rapport au mur dur est d'autant plus importante que son énergie perpendiculaire est plus faible. Tout compte fait, c'est essentiellement pour cette raison que le potentiel de Morse s'accorde bien avec les résultats expérimentaux. Le potentiel de Morse met parfaitement en évidence que l'interaction d'un atome d'hélium avec le cuivre se fait par l'intermédiaire d'un potentiel "mou" et que le modèle du mur dur est une grossière approximation dans ce cas.

On obtient un très bon accord entre les résultats expérimentaux et le potentiel de Morse corrugué avec les va-

leurs suivantes des paramètres :

CM

- $\chi = 1{,}05 \ \text{Å}^{-1}$, $D = 6{,}35$ meV — pour 21 meV et 63 meV
- $h = 0{,}012$, $2ha_x = 0{,}086$ Å — pour 63 meV
- $h = 0{,}008$, $2ha_x = 0{,}056$ Å — pour 21 meV

L'ajustement avec le mur dur donne :

CHWW

- $h = 0{,}013$ — pour 63 meV
- $h = 0{,}015$ — pour 21 meV

Les résultats du calcul et les résultats expérimentaux sont réunis dans le tableau IV.

Des essais d'ajustement avec une corrugation bidimensionnelle montre que l'amplitude h dans le plan d'incidence ne change pas. L'addition d'une corrugation perpendiculaire a pour effet de diminuer tous les pics de diffraction "in plane" dans la même proportion. Ceci justifie à postériori la procédure de normalisation des pics "in plane". En fait, il est possible d'obtenir aussi un bon ajustement avec les valeurs expérimentales non corrigées à 1, mais les calculs dans la direction perpendiculaire (direction <110>) prévoient des intensités très supérieures aux résultats expérimentaux obtenus antérieurement dans cette direction [29].

Il est très intéressant de noter que la valeur de χ déduite des résonances ($\chi = 0{,}9 \pm 0{,}1$) et celle déduite de l'intensité des pics ($\chi = 1{,}05$) sont très proches. Cela veut dire que le potentiel de Morse corrugué donne une bonne représentation de la partie répulsive du potentiel jusqu'au fond du puits. Seule la partie attractive a besoin d'être modifiée pour obtenir les bons niveaux d'énergie. En ajoutant une partie attractive en z^{-3} on obtient le potentiel de

Morse hybride proposé par Schwartz et al. [19].

Le potentiel de Morse permet de décrire la face 110 à l'aide d'une corrugation simplement sinusoïdale mais on trouve une amplitude h qui croît avec l'énergie incidente. Ce résultat est compréhensible intuitivement : plus l'énergie de la particule incidente est élevée plus elle s'approche de la surface avant d'être réfléchie et, par conséquent, plus la densité électronique ressentie au point de "rebroussement" sera corruguée. Dans le modèle de Esbjerg et Norskov [15] le potentiel $V(\vec{R},z)$ est proportionnel à la densité électronique moyennée sur le volume de l'atome incident :

$$V(\vec{R},z) = \alpha\, \bar{\rho}(\vec{R},z) \qquad (55)$$

Ils donnent α = 750 eV/unité atomique pour une énergie incidente inférieure à 100 meV. (1 unité atomique : $1e^-$ par rayon de Bohr au cube). Cette relation simple montre que la véritable corrugation de la surface, la corrugation effective, n'est pas la fonction $\varphi(\vec{R})$ introduite arbitrairement dans le potentiel, mais plutôt les équipotentielles $V(\vec{R},Z_{eq})$. Dans le cas du potentiel de Morse Z_{eq} est donné par la relation :

$$Z_{eq} = 2\varphi(x) - \frac{1}{\chi} \log\left[1 + \left(1 + \frac{V}{D}\, e^{2\chi\varphi(x)}\right)^{1/2}\right] \qquad (56)$$

Au point de "rebroussement" de la particule incidente, l'amplitude de l'équipotentielle varie de 2h pour une énergie incidente $E_i = 0$ à h lorsque $E_i \to \infty$. Avec les paramètres h et χ donnés par l'ajustement on peut calculer l'amplitude crête à crête Δ_{cc} de la corrugation effective et l'amplitude relative h' correspondant à chaque énergie incidente ($h' = \Delta_{cc}/2a_x$) :

Δ_{cc} = 0,085 Å, h' = 0,0118 pour 21 meV

Δ_{cc} = 0,112 Å, h' = 0,015 pour 63 meV.

On voit que la corrugation effective h' est plus élevée que la corrugation initiale donnée par h. Mais en revanche, l'aug-

mentation relative de la corrugation avec l'énergie est plus faible quand on la calcule avec Z_{eq}(30 %) que lorsqu'on la calcule avec $\varphi(x)$ (50 %).

Si le gradient de densité électronique est faible sur une distance de l'ordre du diamètre de l'atome incident on peut en principe utiliser l'approximation (55) pour calculer la densité électronique. Ces résultats expérimentaux seront à comparer avec les calculs de densité électronique sur le cuivre. Pour l'instant les calculs publiés sont ceux de Hamann [30] sur GaAs et Ni. Ces calculs montrent que la densité électronique décroît exponentiellement avec la distance z normale à la surface et justifient le choix du potentiel exponentiel comme partie répulsive.

La corrugation obtenue avec le potentiel de Morse est unique pour une énergie incidente donnée. Ce n'est pas le cas du mur dur (la corrugation dépend de l'angle d'incidence), et de ce point de vue aussi, le potentiel de Morse représente une grande amélioration. Néanmoins, on trouve une corrugation qui dépend de l'énergie alors que l'on cherche un modèle qui rende compte automatiquement des variations de la corrugation effective en utilisant un ensemble de paramètres complètement indépendants des conditions expérimentales. Signalons qu'un tel potentiel a récemment été mis au point par B. Salanon [31].

2.2. FACE 113

2.2.1. Corrugation à une dimension

En utilisant la même procédure que pour la face 110, on obtient les résultats montrés aux figures 42 et 43. Les résultats expérimentaux sont toujours normalisés à 1, mais, comme l'unitarité "in plane" décroît à 75°, la procédure de normalisation produit de ce fait une augmentation artificielle

des pics de diffraction à incidence rasante comme on peut le voir sur les figures. On peut penser que le défaut d'unitarité à 75° est essentiellement dû au spéculaire. C'est ce que semble confirmer l'ajustement avec une corrugation bidimensionnelle, donc sans normalisation (Figure 44). La différence entre les calculs et l'expérience est assez forte pour les pics $\overline{3}0$ à 75° et $\overline{4}0$ à 60°. Le potentiel de Morse prédit des intensités de l'ordre de 5.10^{-4} et les résultats expérimentaux donnent à peu près 2.10^{-3}. Cet écart peut provenir d'un bruit de fond plus important sur la face 113 que sur la face 110.

A part ces valeurs à 75°, le potentiel de Morse reproduit très bien les résultats expérimentaux avec les paramètres :

CM

$\left.\begin{array}{ll} \chi = 1{,}05 \ \text{Å}^{-1} \\ D = 6{,}35 \ \text{meV} \end{array}\right\}$ pour les deux énergies

$\left.\begin{array}{ll} h = 0{,}020 \\ 2ha_x = 0{,}17 \ \text{Å} \end{array}\right\}$ pour 63 meV

$\left.\begin{array}{ll} h = 0{,}016 \\ 2ha_x = 0{,}13 \ \text{Å} \end{array}\right\}$ pour 21 meV

Le mur dur avec un puits donne les corrugations suivantes :

CHWW

$\left.\begin{array}{ll} h = 0{,}022 \end{array}\right\}$ pour 63 meV

$\left.\begin{array}{ll} h = 0{,}028 \end{array}\right\}$ pour 21 meV

Les valeurs numériques sont données au tableau V.

En suivant les mêmes idées que pour la face 110 on obtient la corrugation effective en calculant l'amplitude crête à crête Δ_{cc} de l'équipotentielle correspondant à chaque énergie incidente :

$\Delta_{cc} = 0{,}22$ Å et $h' = 0{,}026$ pour 63 meV

$\Delta_{cc} = 0{,}20$ Å et $h' = 0{,}023$ pour 21 meV

On observe à nouveau une augmentation de la corrugation effective avec l'énergie incidente, mais plus faible que pour la face 110 (∿ 10 %).

2.2.2. Corrugation à deux dimensions

A deux dimensions, la corrugation $\varphi(x,y)$ s'écrit, en se limitant aux deux premières composantes de Fourier (voir appendice I) :

$$\varphi(x,y) = a_x \left[h_{10} \cos\left(\frac{2\pi x}{a_x}\right) + h_{01} \cos\left(\frac{\pi x}{a_x}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{a_y}\right) \right] \quad (57)$$

où a_y est le pas du réseau dans la direction perpendiculaire au plan d'incidence (a_y = 2,55 Å). L'ajustement obtenu avec le potentiel de Morse à 21 meV est peut être meilleur que celui obtenu à une dimension (Figure 44). Sauf pour le spéculaire à 75°, les intensités calculées sont très proches des résultats expérimentaux. D'autre part le tableau VI montre que l'unitarité "in plane" donnée par le potentiel de Morse est assez voisine des valeurs expérimentales.

Avec les valeurs de χ et D données précédemment on obtient les paramètres de la corrugation :

$$h_{10} = 0{,}017 \text{ et } h_{01} = 0{,}01 \text{ pour } 21 \text{ meV}$$

On remarque que la corrugation "in plane" a peu varié par rapport au cas à une dimension (0,016). On peut donc obtenir un bon ajustement en introduisant une corrugation "out of plane". Mais pour aller plus loin, il faudrait connaître l'amplitude des pics "out of plane".

Maintenant que l'on a une bonne valeur de la corrugation, il est intéressant de revenir à l'étude des résonances abandonnée momentanément au chapitre III. Les deux modèles théoriques utilisés jusqu'à présent permettent de calculer des résonances et la comparaison avec l'expérience peut être

envisagée comme un test sur la validité de certaines approximations. On a aussi pensé que l'étude du profil des résonances avec le potentiel de Morse pouvait nous permettre de raffiner la corrugation bidimensionnelle de la face 113.

3. ETUDE DES RESONANCES SUR LA FACE 113 A 21 mEV

3.1. PROFIL DES RESONANCES

Dans le modèle de Celli et al. on montre que le coefficient R_G s'écrit simplement dans le cas où il n'existe qu'un seul pic de diffraction dans le puits, c'est-à-dire pour une résonance isolée. C'est le cas pour la face 113 à une dimension et à basse énergie. Dans l'expression (49) la sommation sur N est limitée à un seul coefficient X_N et on obtient [10] :

$$\frac{I}{I_o} = \left| 1 + \frac{ib}{x + i} \right|^2 \qquad (58)$$

$$x = \frac{2}{\Gamma} (\varepsilon - \varepsilon_j)$$

Γ est la largeur de la résonance :

$$\Gamma = 2 \left(|S(N,N)| \frac{d\delta}{d\varepsilon} \right)^{-1} (1 - |S(N,N)|) \qquad (59)$$

I_o est l'intensité du pic de diffraction en l'absence de résonance et b dépend du rapport entre l'amplitude du pic resonnant et l'amplitude du pic observé. Le paramètre x dans l'expression (58) peut aisément être relié aux angles d'incidences plutôt qu'à l'énergie en utilisant la relation (38) qui donne la condition de résonance avec un état lié ε_j.

Le potentiel de Morse corrugué donne une expression tout à fait identique à l'équation (58) [12]. On notera que

cette forme analytique simple n'est obtenue que dans le cas d'une résonance isolée.

La largeur intrinsèque de quelques résonances a été estimée en utilisant une procédure approximative de déconvolution proposée par Boato et al. [32]. On y a ajouté l'élargissement dû au détecteur qui n'était pas pris en compte dans le calcul original. Cette procédure de déconvolution est décrite dans l'appendice II. En faisant le calcul exact de la convolution de l'expression (58), on a vérifié que la méthode approximative est largement suffisante étant donnée la faible résolution des mesures (un point tous les 1/2 degrés). L'élargissement instrumental calculé est toujours faible par rapport aux largeurs importantes observées.

Le calcul du mur dur avec un puits montre que la partie imaginaire de b est petite devant sa partie réelle. Si on suppose que b est réel, le profil de la résonance est lorentzien :

$$\frac{I}{I_o} = 1 + \frac{b(b+2)\ \Gamma^2/4}{(\varepsilon-\varepsilon_j)^2 + \Gamma^2/4} \qquad (60)$$

La largeur à mi-hauteur Γ a été estimée dans les cas suivants :

- Cu(113) E_i = 21 meV $\begin{pmatrix}1&0\\0&\end{pmatrix}$ Γ = 0,25 meV
- Cu(115) E_i = 21 meV $\begin{pmatrix}1&0\\0&\end{pmatrix}$ Γ = 0,35 meV
  " " $\begin{pmatrix}1&0\\1&\end{pmatrix}$ Γ = 0,45 meV
  E_i = 63 meV $\begin{pmatrix}1&0\\0&\end{pmatrix}$ Γ = 0,50 meV

La comparaison avec les calculs théoriques a été faite sur la face 113, pour laquelle on a obtenu un bon ajustement avec les pics de diffraction.

3.2. MODELE DU MUR DUR AVEC PUITS

Le calcul est conduit par pas de 0,1° et le résultat est montré à la figure 45. La résonance $\begin{pmatrix}10\\0\end{pmatrix}$ à 21 meV est un maximum de largeur à mi-hauteur 0,15°, c'est-à-dire Γ = 0,065 meV. Le calcul donne au centre de la résonance : $|S(N,N)|$ = 0,94. Avec cette valeur on vérifie que la relation (59) donne bien la largeur calculée.

Le calcul avec le mur dur est tout à fait en désaccord avec l'expérience puisque la résonance observée est un minimum. La première conclusion est que le calcul élastique avec le mur dur ne donne pas le profil expérimental, ni le signe ni la largeur.

Dans le modèle de Celli et al. il est possible de tenir compte des effets inélastiques en introduisant un facteur de Debye-Waller selon la méthode proposée par Hutchison [28]. Dans cette méthode toutes les amplitudes calculées $S(\vec{G},\vec{G}')$ sont multipliées par le facteur $e^{-W(\vec{G},\vec{G}')}$ où l'exposant s'écrit :

$$W(\vec{G},\vec{G}') = \frac{1}{2} \langle\langle u_z^2 \rangle\rangle (k^*_{Gz} + k^*_{Gz'})^2 \qquad (61)$$

On constate que l'"effet Beeby" est automatiquement contenu dans le facteur de Debye-Waller. La valeur du déplacement quadratique moyen $\langle\langle u_z^2 \rangle\rangle$ est déduite des mesures de l'atténuation thermique au bord de la résonance à 58°. On obtient :

$$\langle\langle u_z^2 \rangle\rangle = (0{,}035\ \text{Å})^2$$

Le résultat du calcul avec le facteur de Debye-Waller est de changer le maximum en minimum, en accord cette fois-ci avec l'expérience (Figure 46). Le coefficient de réflexion $|S(N,N)|$ est multiplié par e^{-W} ($|S(N,N)|$ = 0,89) et, comme le prédit la relation (59), la largeur de la résonance augmente : Γ = 0,12 meV. Mais cette valeur est encore trop faible d'un facteur 2.

On peut relier la largeur d'une résonance Γ au temps de collision Δt de la particule dans le puits de potentiel, à travers la relation : $\Gamma \Delta t \simeq \hbar$. On obtient une durée de collision de 10^{-11} seconde avec le calcul élastique et une durée plus courte, 5.10^{-12} seconde, en tenant compte des collisions inélastiques avec le facteur de Debye-Waller. Hors des résonances le temps d'interaction d'un atome avec le potentiel est de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-13} seconde [33]. L'interprétation est évidente : le temps de collision d'une particule avec le potentiel est beaucoup plus long lorsque celle-ci est piégée dans un état lié du puits de potentiel. Mais ce temps de collision peut être réduit si la particule a la possibilité de faire des collisions inélastiques qui la font transiter dans un état du continuum.

Il est intéressant de faire le calcul à différentes températures. Comme on le voit sur la figure 47, le calcul prédit une augmentation considérable de l'atténuation thermique en résonance. La résonance passe d'un maximum à un minimum justement vers 70 K. Au bord de la résonance à 58°, le calcul reproduit bien la courbe expérimentale à une légère translation près, à cause du fait que la corrugation utilisée dans le calcul est une corrugation moyenne résultant de l'ajustement avec tous les angles d'incidence. Malheureusement, on ne dispose pas de mesure d'atténuation thermique au centre de cette résonance, ce qui nous aurait permis de tester le modèle simple proposé par Hutchison.

3.3. POTENTIEL DE MORSE

La résonance $\begin{pmatrix} 10 \\ 0 \end{pmatrix}$ à 21 meV, calculée avec l'ajustement à deux dimensions obtenu précédemment, est aussi un maximum. Guidés par les règles de Wolfe et Weare [34] nous avons tenté d'obtenir un minimum en jouant sur les composantes de Fourier $v_{\vec{G}}$ du potentiel par l'intermédiaire de la corrugation $\varphi(x,y)$. Selon la règle n°1 de Weare on obtient un minimum sur le spéculaire si le canal résonnant, en l'occurrence

le pic 10, est couplé, en plus du spéculaire, avec un autre canal ouvert par une composante $v_{\vec{G}}$ suffisamment forte. En ajoutant une composante de Fourier h_{11} à la corrugation, on augmente la composante v_{11} qui couple le pic 10 avec le canal ouvert $\overline{1}1$ (Figure 48).

La résonance présente maintenant un minimum (Figure 49) mais garde encore une partie maximale. Selon la terminologie de Weare on est dans le cas des "mixed extrema". Pour obtenir franchement un minimum comme l'expérience, il faut en principe augmenter encore la composante v_{11}. Les essais effectués dans ce sens semblent montrer qu'il est impossible alors de conserver un ajustement correcte avec les pics de diffraction. Nous avons obtenu un compromis en utilisant une corrugation $\varphi(x,y)$ déjà assez complexe (voir appendice I) :

$$\varphi(x,y) = a_x \left[h_{10} \cos\left(\frac{2\pi x}{a_x}\right) + \left(h_{01} \cos\left(\frac{\pi x}{a_x}\right) + h_{11} \cos\left(\frac{3\pi x}{a_x}\right)\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{a_y}\right) - C_{01} \sin\left(\frac{\pi x}{a_x}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{a_y}\right)\right] \qquad (62)$$

avec les quatre premières composantes de Fourier suivantes : $h_{10} = 0{,}017$, $h_{01} = 0{,}006$, $h_{11} = -0{,}006$, $C_{01} = -0{,}002$. Les intensités calculées avec ces paramètres sont données au tableau VI. CM1 désigne l'ajustement obtenu précédemment avec uniquement deux composantes de Fourier, et CM2 celui qui donne le profil de raie de la figure (49) avec quatre composantes. On voit que l'ajustement avec CM2 est moins bon d'une manière générale, et en particulier sur le spéculaire à incidence vers la normale. Ceci résulte de la diffraction "out of plane" induite par la composante h_{11} de la corrugation. Afin de réduire cet effet, il a été nécessaire d'ajouter une quatrième composante C_{01} mais qui donne finalement des pics de diffraction trop élevés et par conséquent une unitarité "in plane" plus grande.

3.4. DISCUSSION ET CONCLUSION

Le calcul purement élastique avec le potentiel de Morse bidimensionnel ne permet pas d'obtenir le profil de résonance observé. Avec le modèle du mur dur unidimensionnel, et en tenant compte des effets inélastiques, on obtient le bon profil mais la résonance est encore trop faible et trop étroite.

Nous avons donc regardé avec ces deux calculs théoriques l'influence d'une corrugation bidimensionnelle d'une part, et l'influence des collisions inélastiques d'autre part, sur le profil des résonances, les deux ne pouvant être vus à l'aide d'un seul modèle. Pour ce qui concerne l'influence d'une corrugation bidimensionnelle sur le signe d'une résonance, les règles de Weare montrent que l'on a peu d'espoir d'obtenir un minimum avec le mur dur bidimensionnel par une méthode plus simple que celle utilisée avec le potentiel de Morse. D'un autre côté, le calcul inélastique n'est pas faisable actuellement avec le potentiel de Morse, mais on peut penser qu'un tel calcul conduira aussi à un minimum sans complication du profil de corrugation ; toutefois, la question reste ouverte.

Pour conclure, disons que la diffraction de l'hélium sur le cuivre donne des résonances décidément beaucoup plus larges que les prédictions des modèles les plus simples utilisés. La diffraction de l'hélium sur le graphite montre des résonances avec des largeurs ($\sim$ 0,15 meV) qui sont en meilleur accord avec les modèles théoriques [32]. Aussi avons-nous cherché d'autres causes d'élargissement :

1) Tous ces calculs sont faits pour des résonances isolées : seuls les pics "in plane" sont pris en compte. Bien que la corrugation "in plane" soit largement dominante, il est possible aussi que les pics "out of plane" ne soient pas totalement négligeables. Par exemple sur la face 113 la résonance $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & \end{pmatrix}$ est à moins de 1° de la résonance $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \end{pmatrix}$. A

cause de la résolution limitée de l'expérience, ces deux résonances peuvent apparaître comme une seule très large. Cet effet est encore plus prononcé sur la face 115 puisqu'à 21 meV les trois résonances $\binom{10}{j}$, $\binom{01}{j}$, $\binom{1\bar{1}}{j}$ se produisent quasiment au même angle d'incidence. Si le couplage du canal 01 au spéculaire est grand, l'élargissement peut être important.

2) On a observé que les lobes de réflexion sont sensiblement plus larges que ce que laissent prévoir les effets instrumentaux. Ceci semble indiquer (au moins pour la face 115) que de la diffusion incohérente est présente. Un tel mécanisme peut être conçu comme la possibilité pour la particule de transiter élastiquement dans un canal de diffraction avec une probabilité non négligeable même en dehors de la condition cinématique. On obtient alors une largeur de résonance plus grande que la largeur "naturelle". Cette incohérence peut être due à quelque irrégularité dans l'espacement des marches par exemple.

Il est actuellement impossible de décider lequel de ces deux mécanismes joue le plus. Des informations plus complètes sont nécessaires, en particulier les mesures "out of plane".

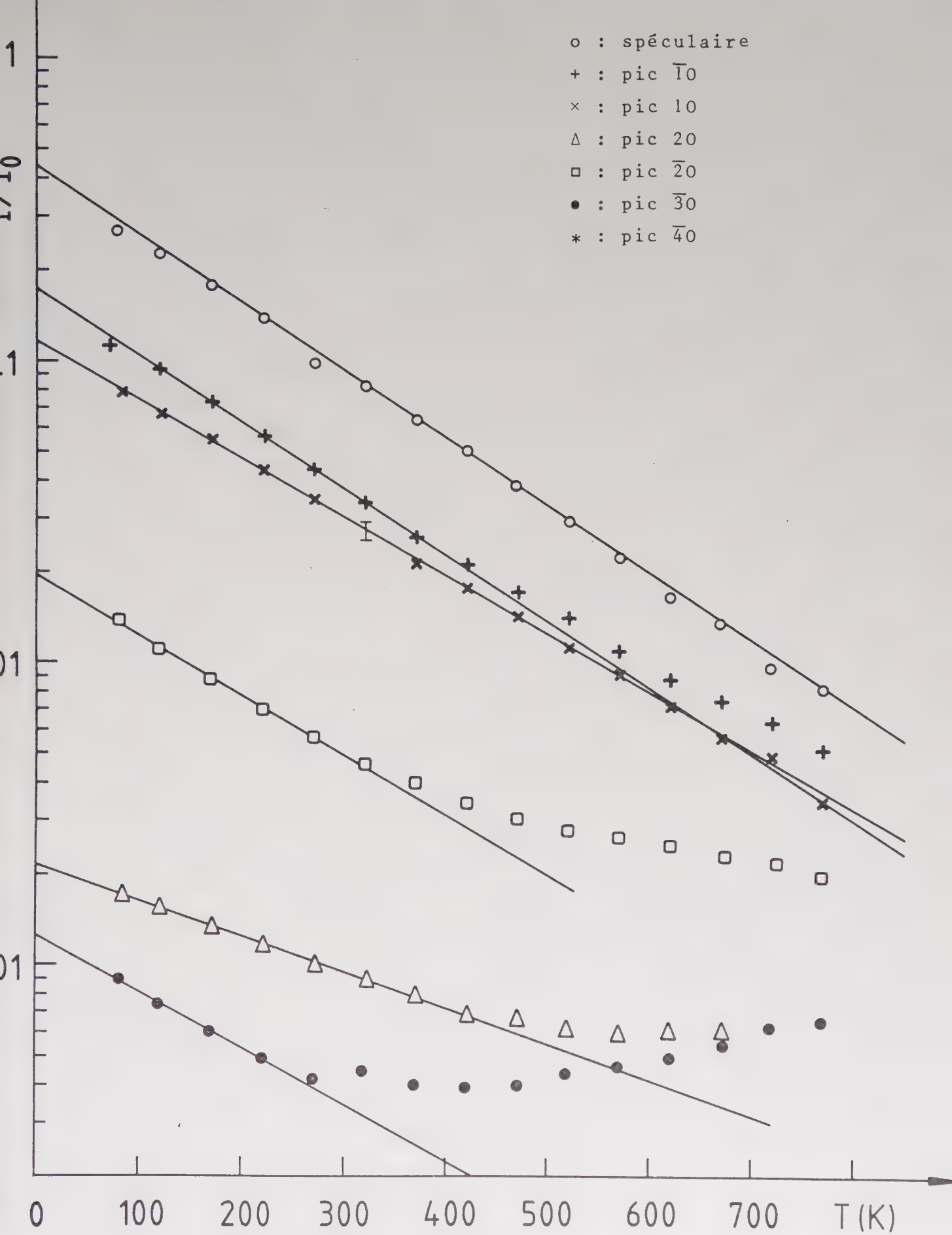

FIGURE 25 : DW : atténuation thermique des pics de diffraction élastiques sur Cu(110) à l'angle d'incidence θ_i = 32°5 et E_i = 63 meV (Notations voir figure).

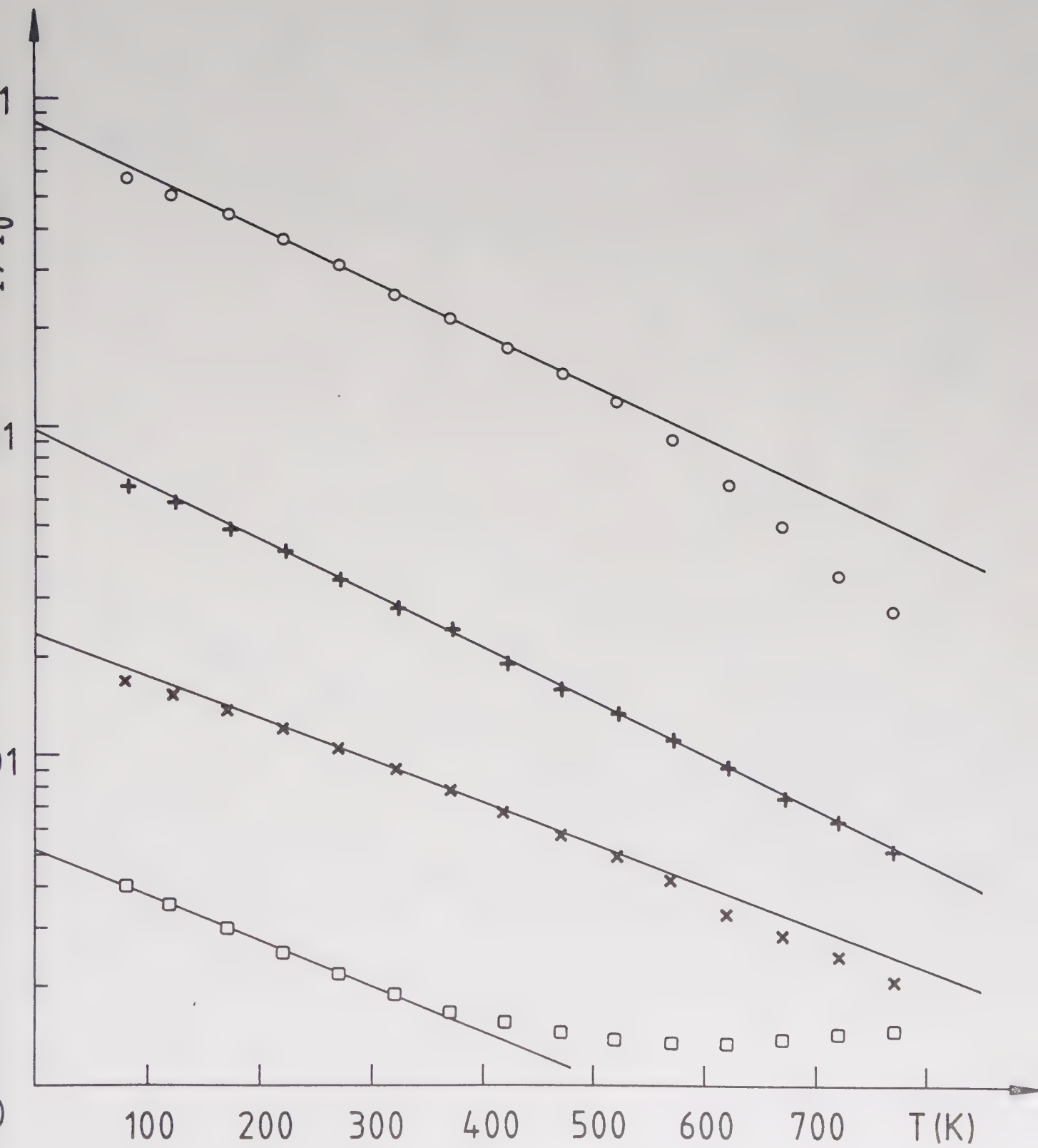

FIGURE 26 : DW sur Cu(110) : θ_i = 50°5, E_i = 63 meV (Notations figure 25).

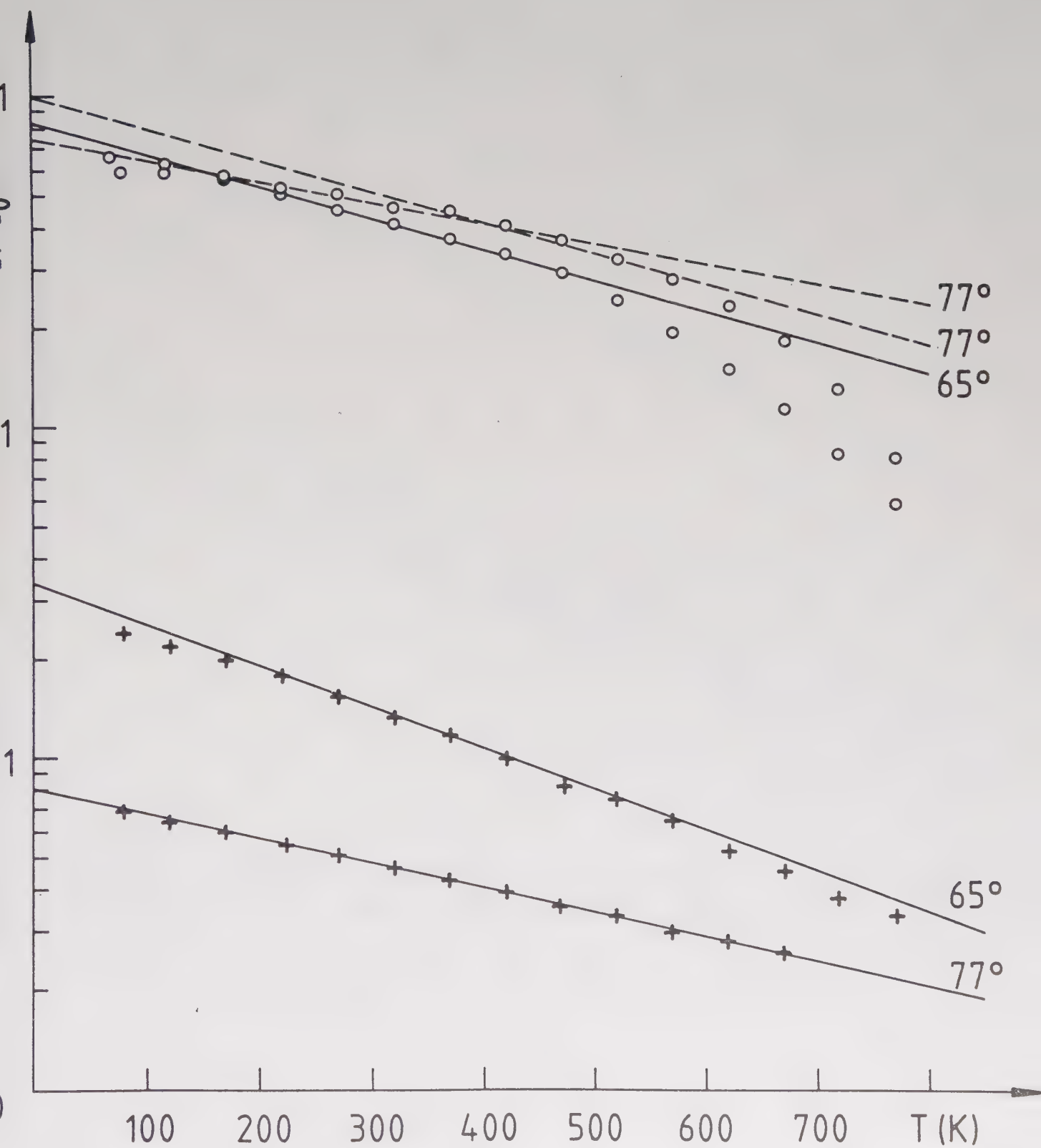

FIGURE 27 : DW sur Cu(110) : θ_i = 65° et 77°, E_i = 63 meV, (Notations figure 25).

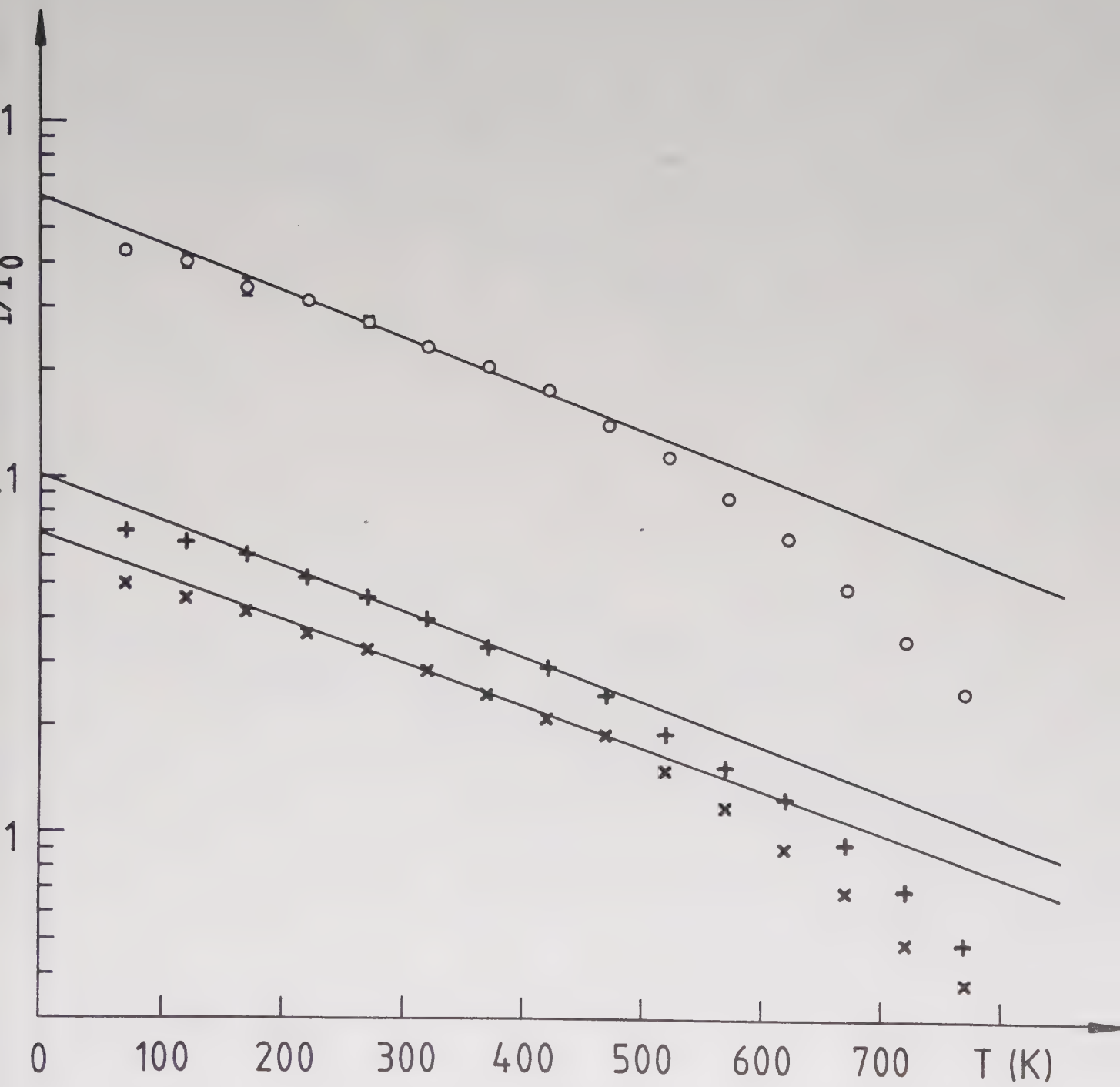

FIGURE 28 : DW sur Cu(110) : θ_i = 20°, E_i = 21 meV (Notations figure 25).

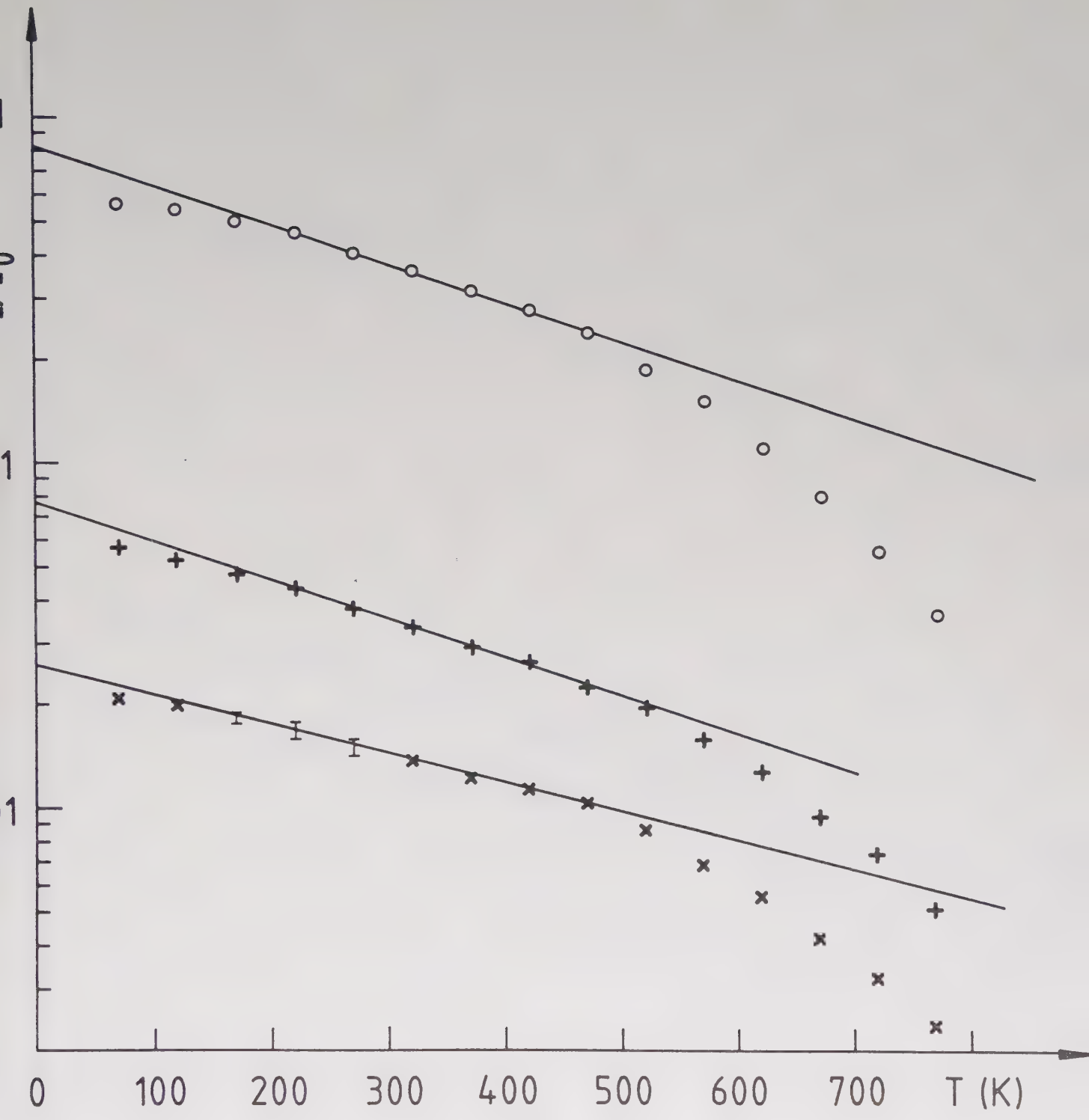

FIGURE 29 : DW sur Cu(110) : θ_i = 39°, E_i = 21 meV (Notations figure 25).

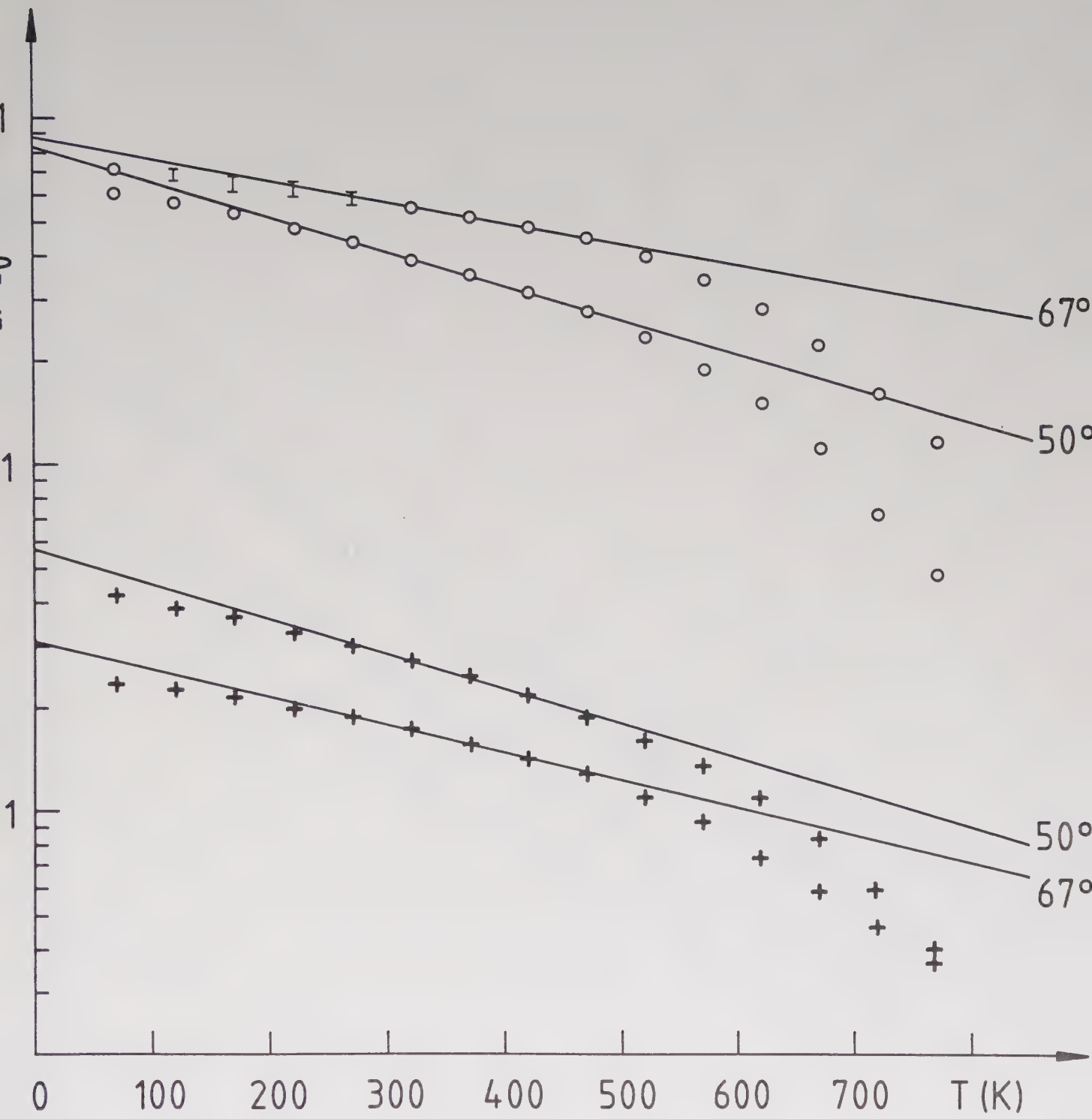

FIGURE 30 : DW sur Cu(110) : θ_i = 50° et 67°, E_i = 21 meV
(Notations figure 25).

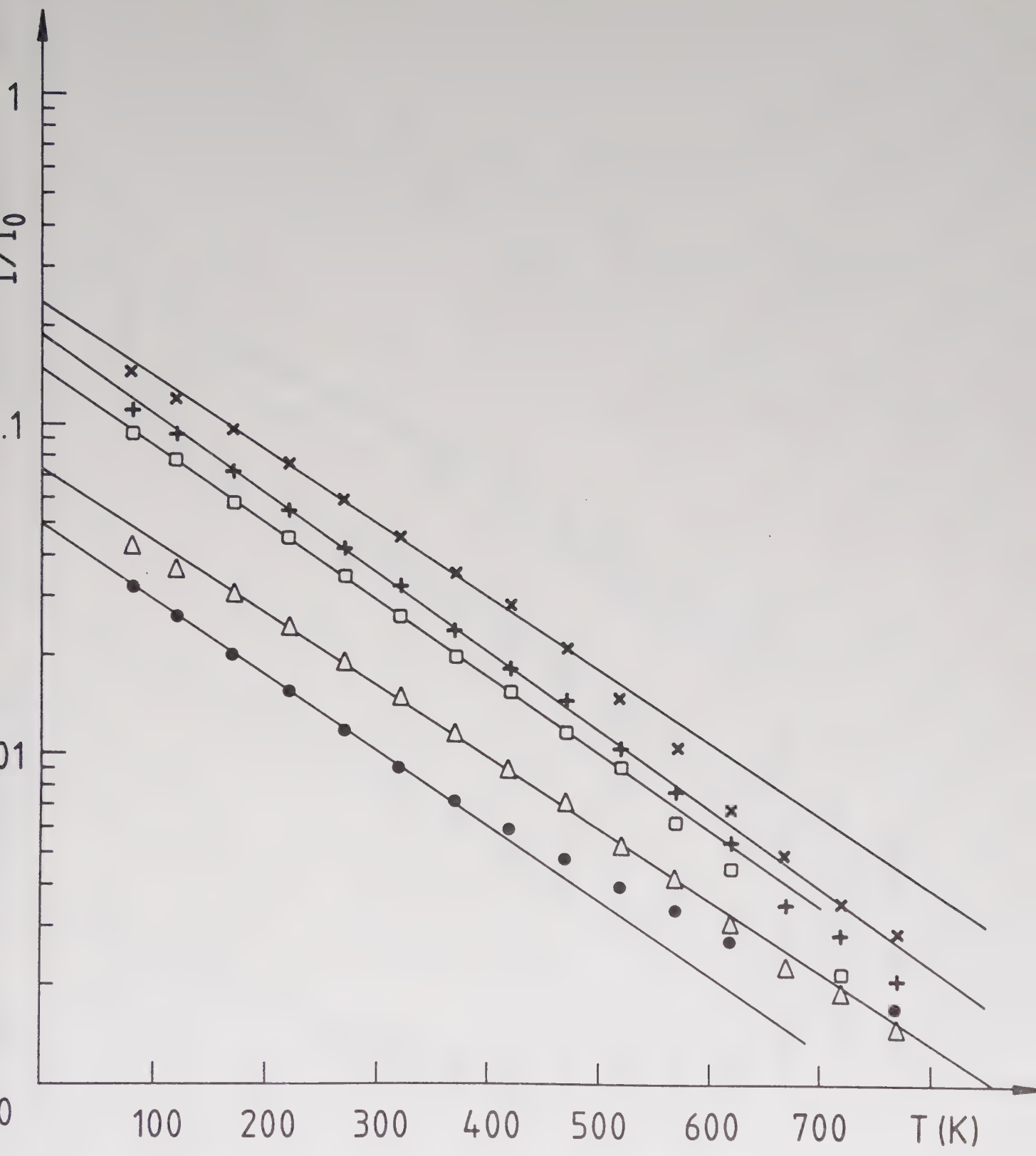

FIGURE 31 : DW sur Cu(113) : θ_i = 30°, E_i = 63 meV (Notations figure 25).

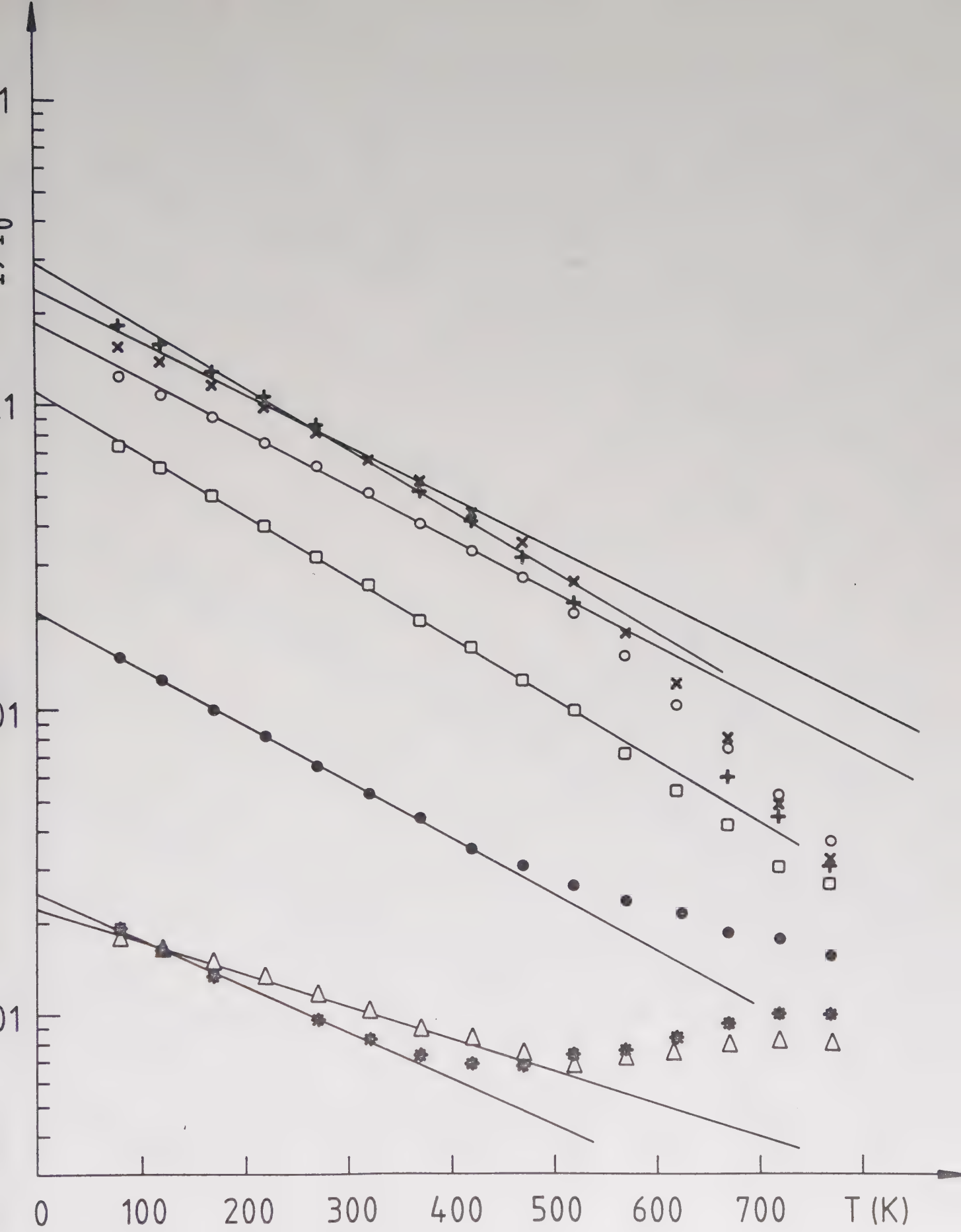

FIGURE 32 : DW sur Cu(113) : θ_i = 45°, E_i = 63 meV (Notations figure 25).

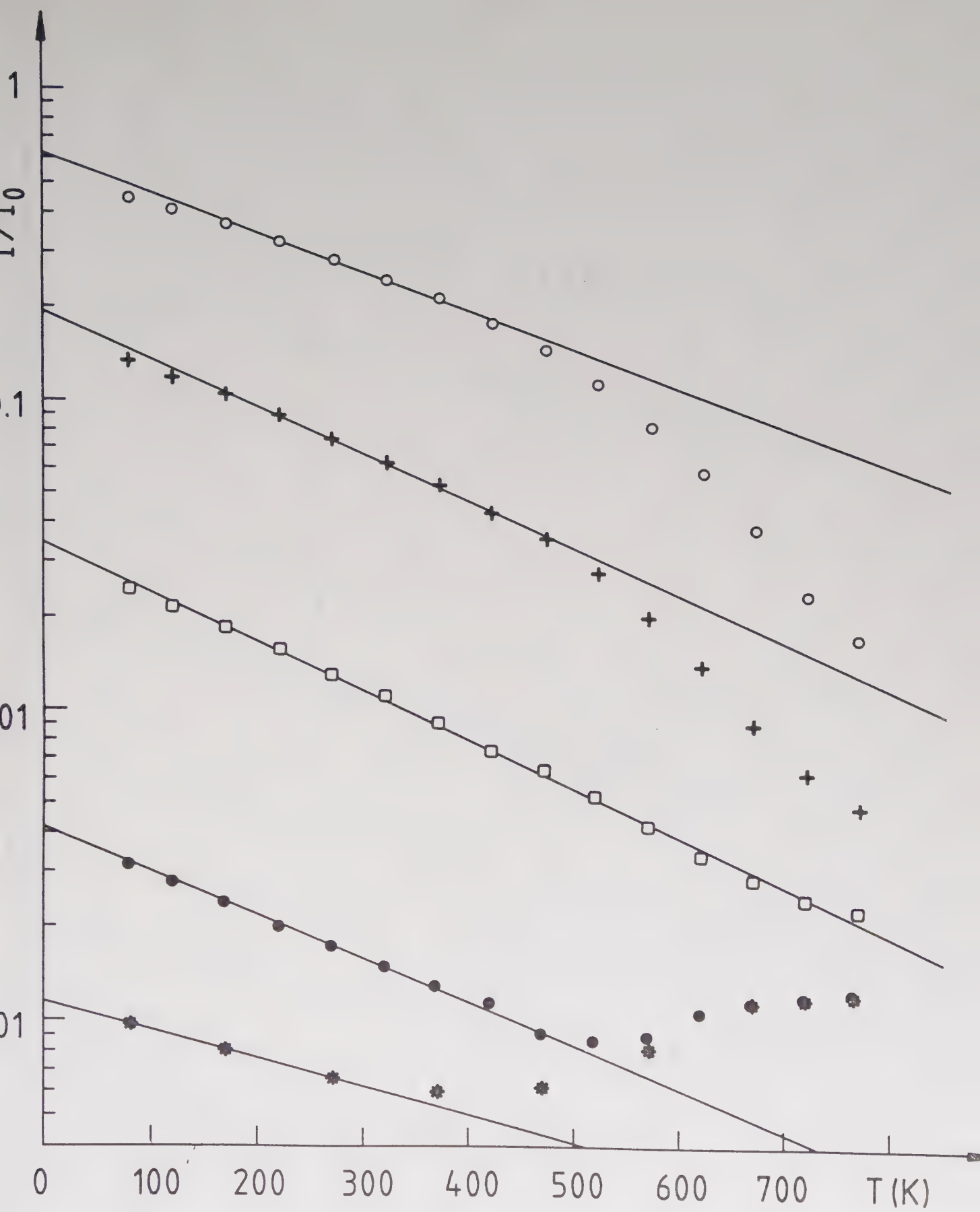

FIGURE 33 : DW sur Cu(113) : θ_i = 60°, E_i = 63 meV (Notations figure 25).

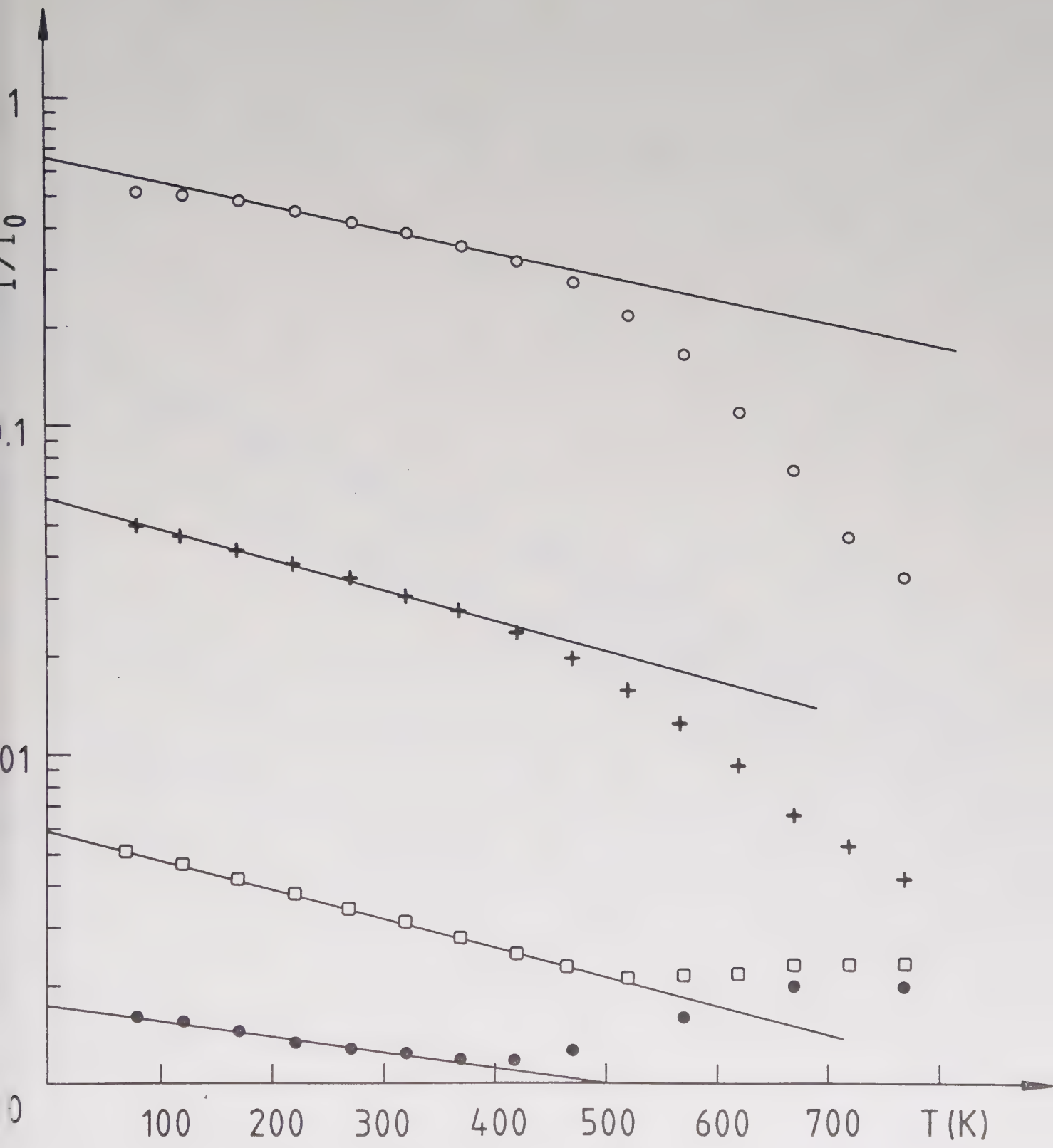

FIGURE 34 : DW sur Cu(113) : θ_i = 75°, E_i = 63 meV (Notations figure 25).

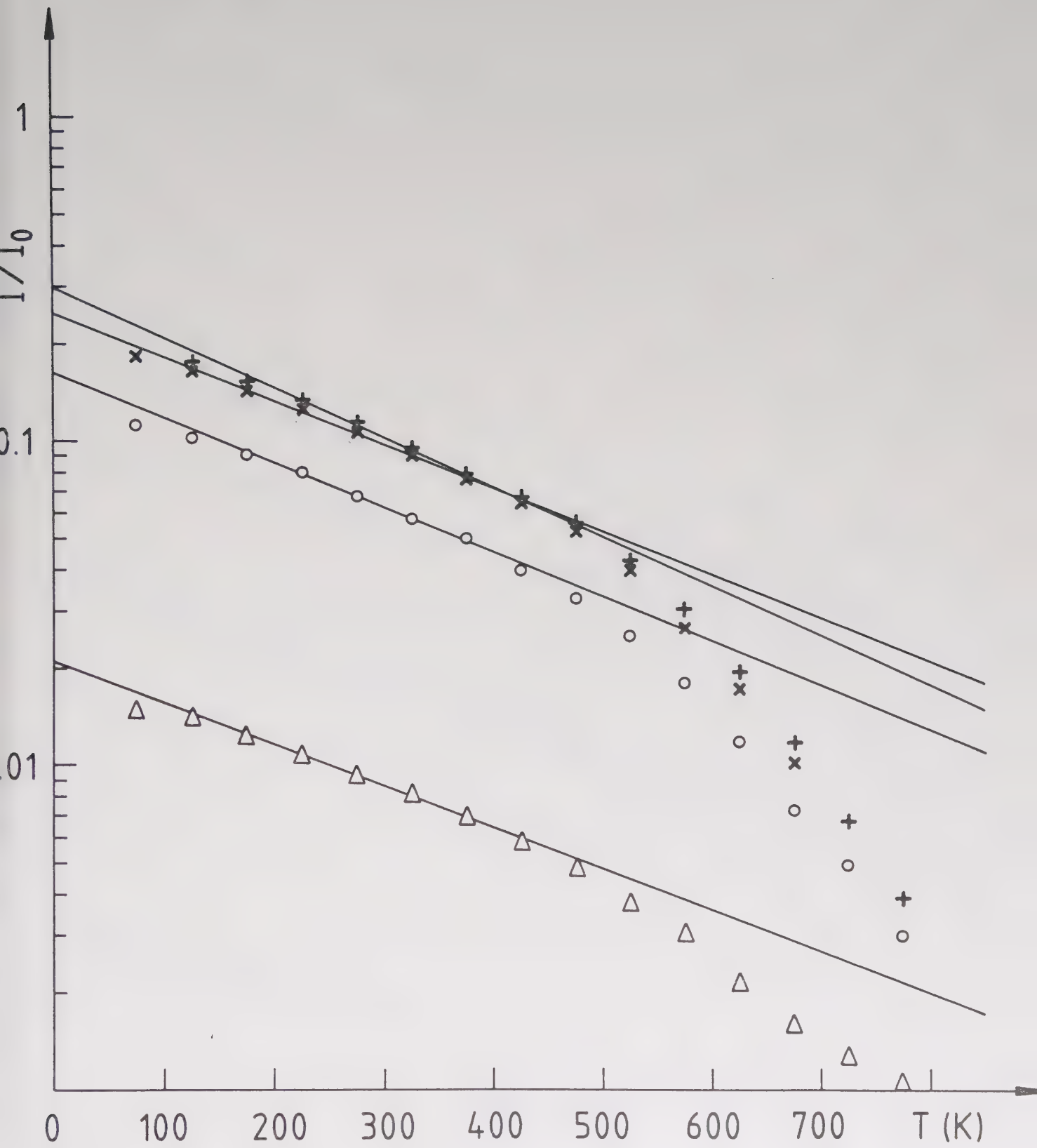

FIGURE 35 : DW sur Cu(113) : θ_i = 20°, E_i = 21 meV (Notations figure 25).

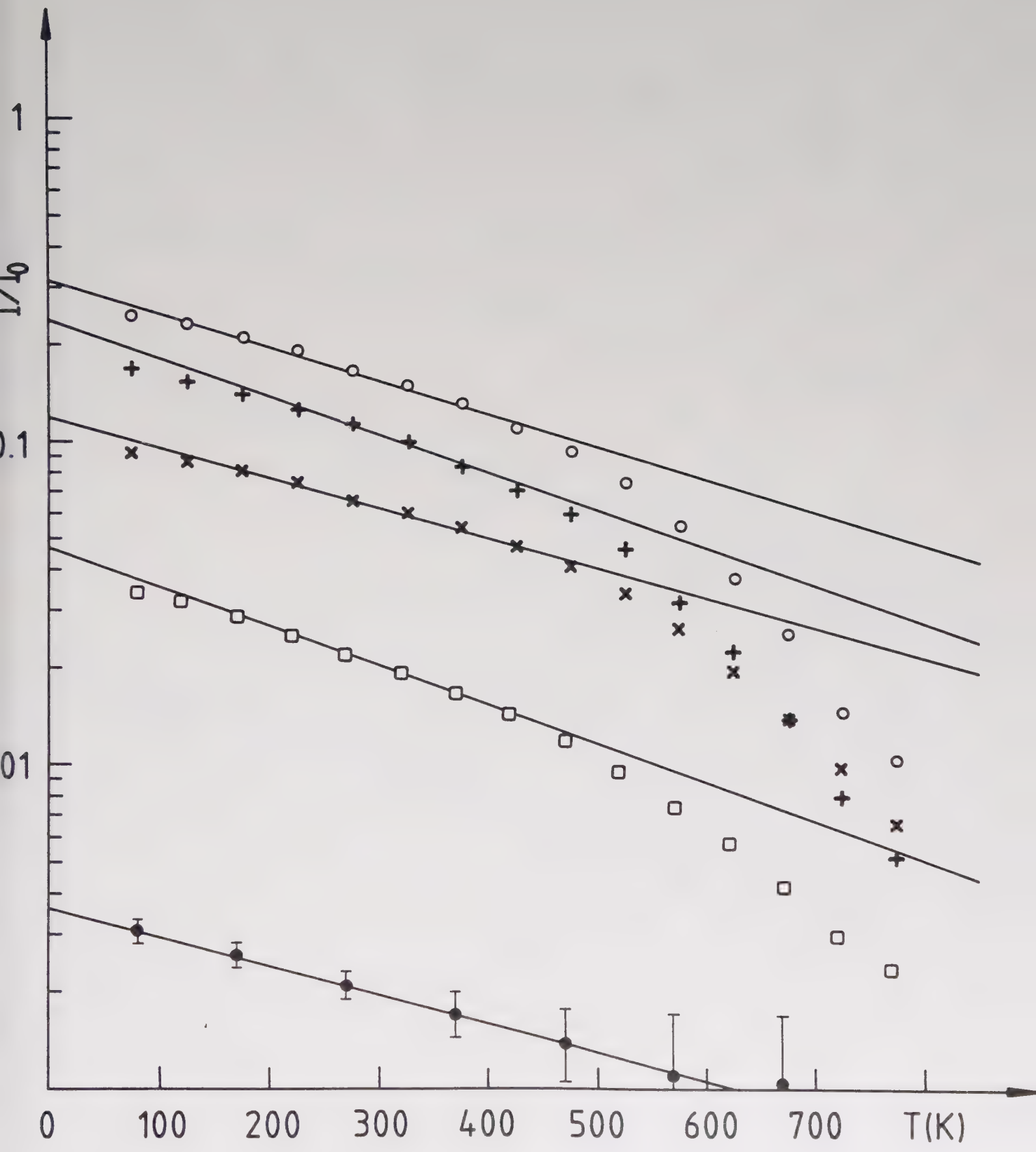

FIGURE 36 : DW sur Cu(113) : θ_i = 42°, E_i = 21 meV (Notations figure 25).

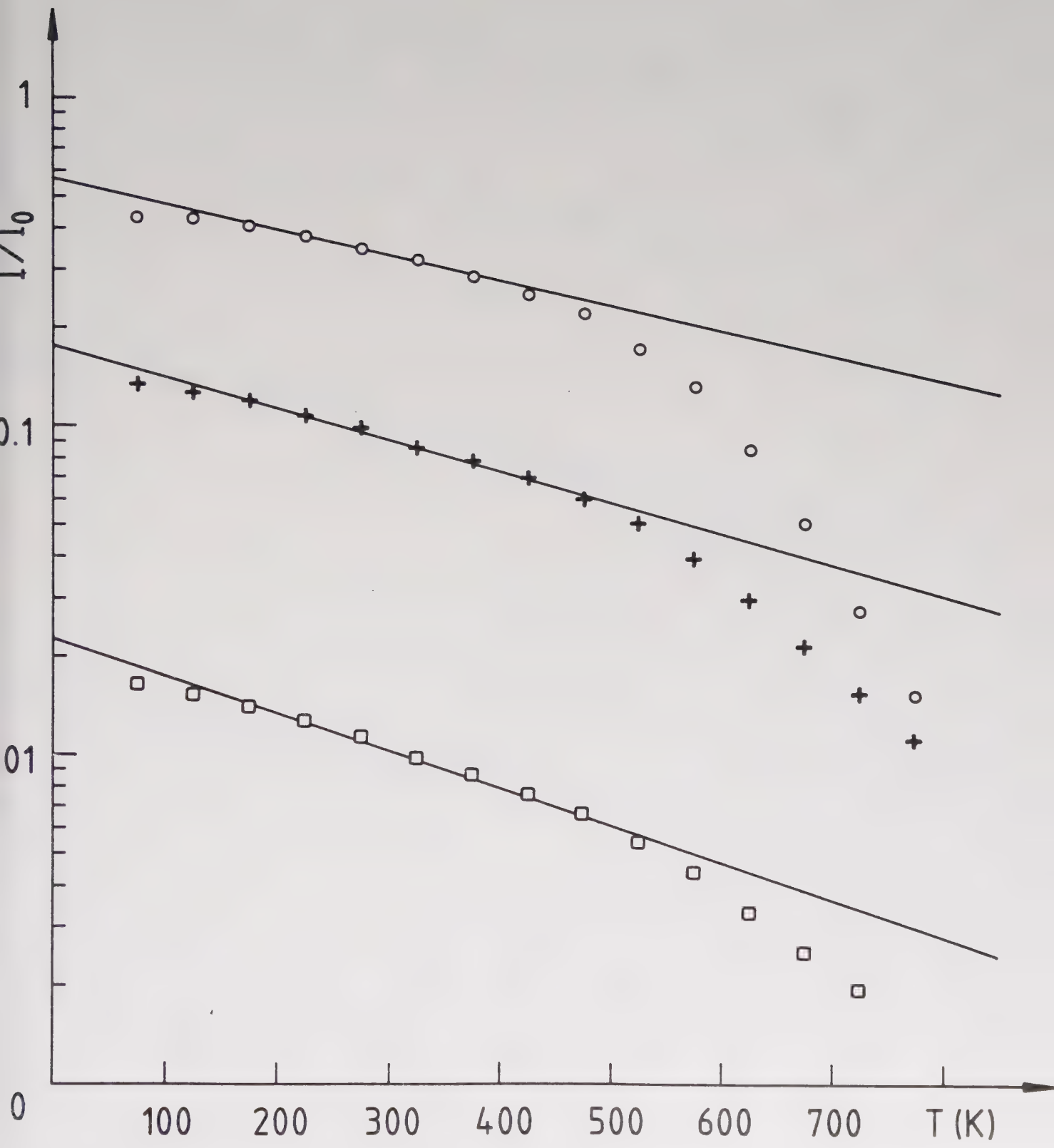

FIGURE 37 : DW sur Cu(113) : θ_i = 58°, E_i = 21 meV (Notations figure 25).

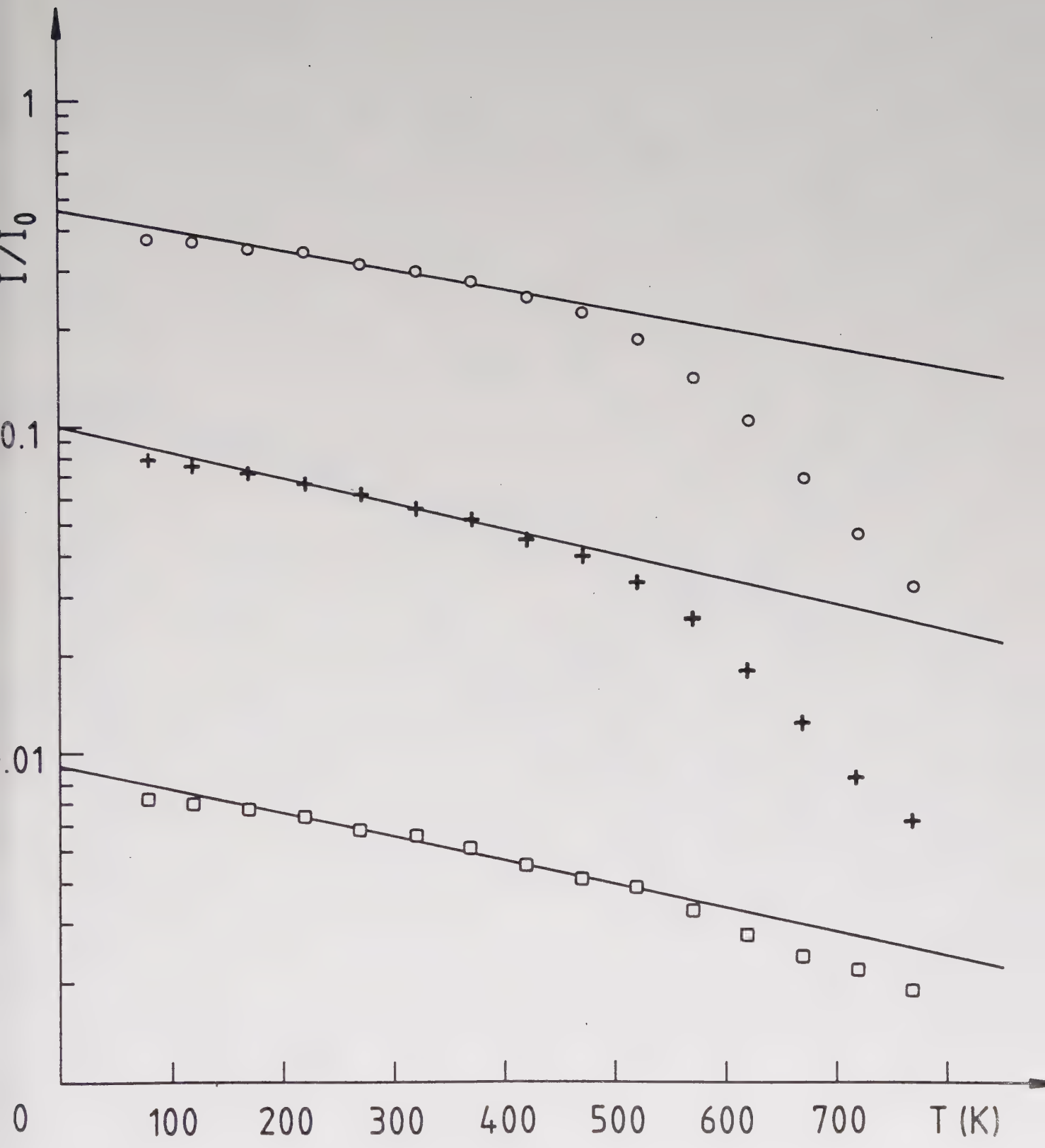

FIGURE 38 : DW sur Cu(113) : θ_i = 75°, E_i = 21 meV (Notations figure 25).

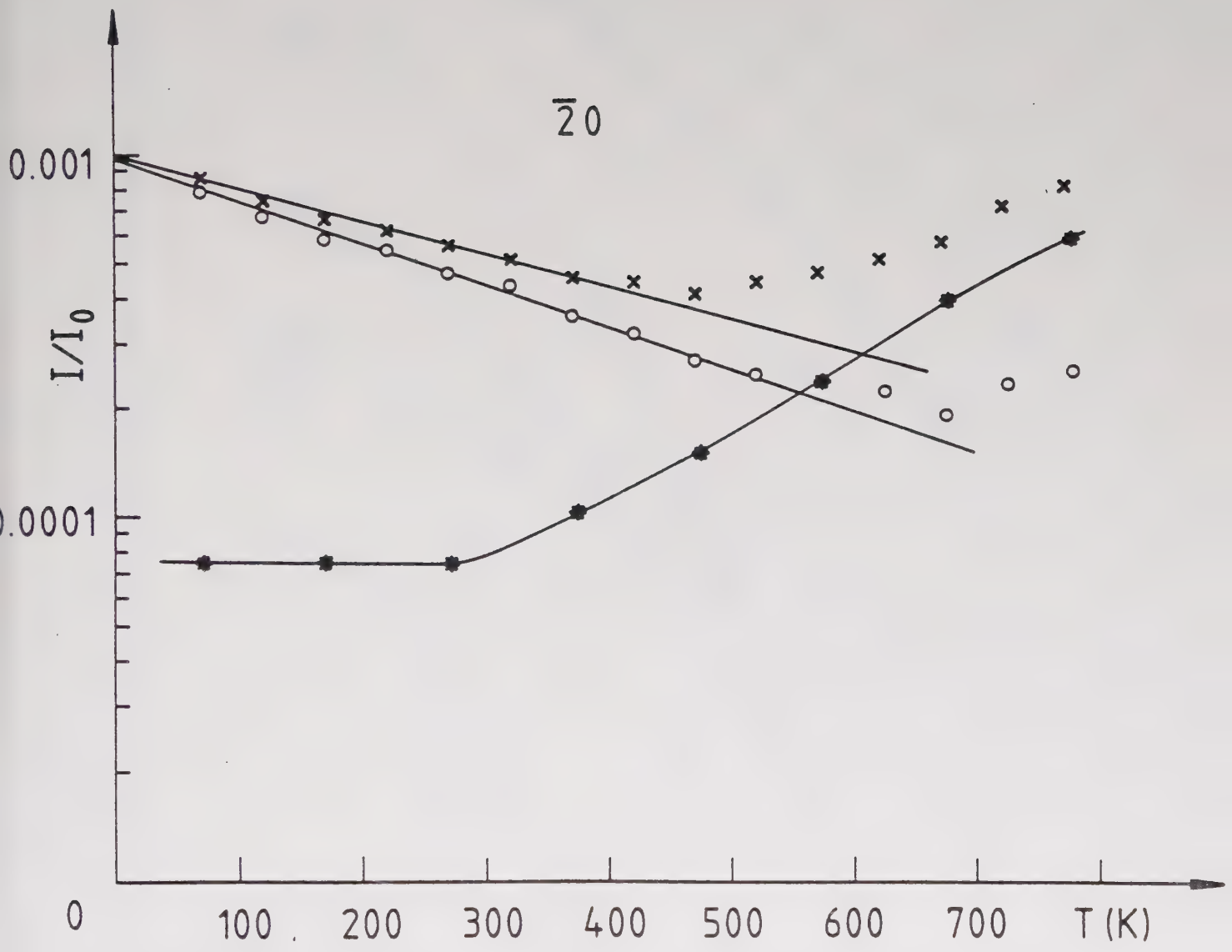

FIGURE 39 : DW sur Cu(110) : pic $\bar{2}0$ à θ_i = 65° et E_i = 63 meV.

× : intensité au sommet du lobe de réflexion.

* : intensité au pied du lobe de réflexion.

o : différence × - *.

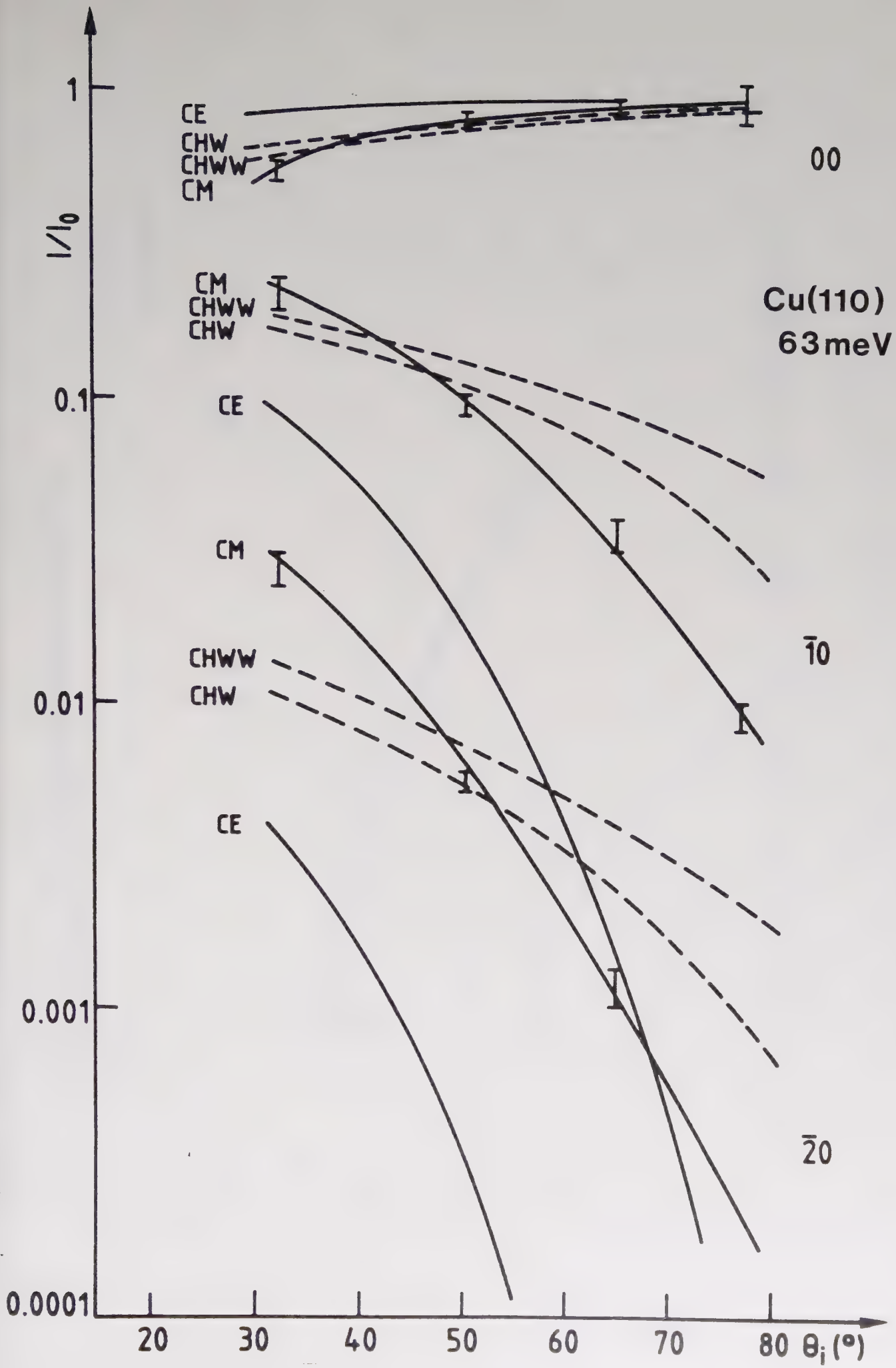

FIGURE 40 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et différents modèles théoriques : —— potentiel exponentiel ; ---- potentiel du mur dur (autres notations voir texte).

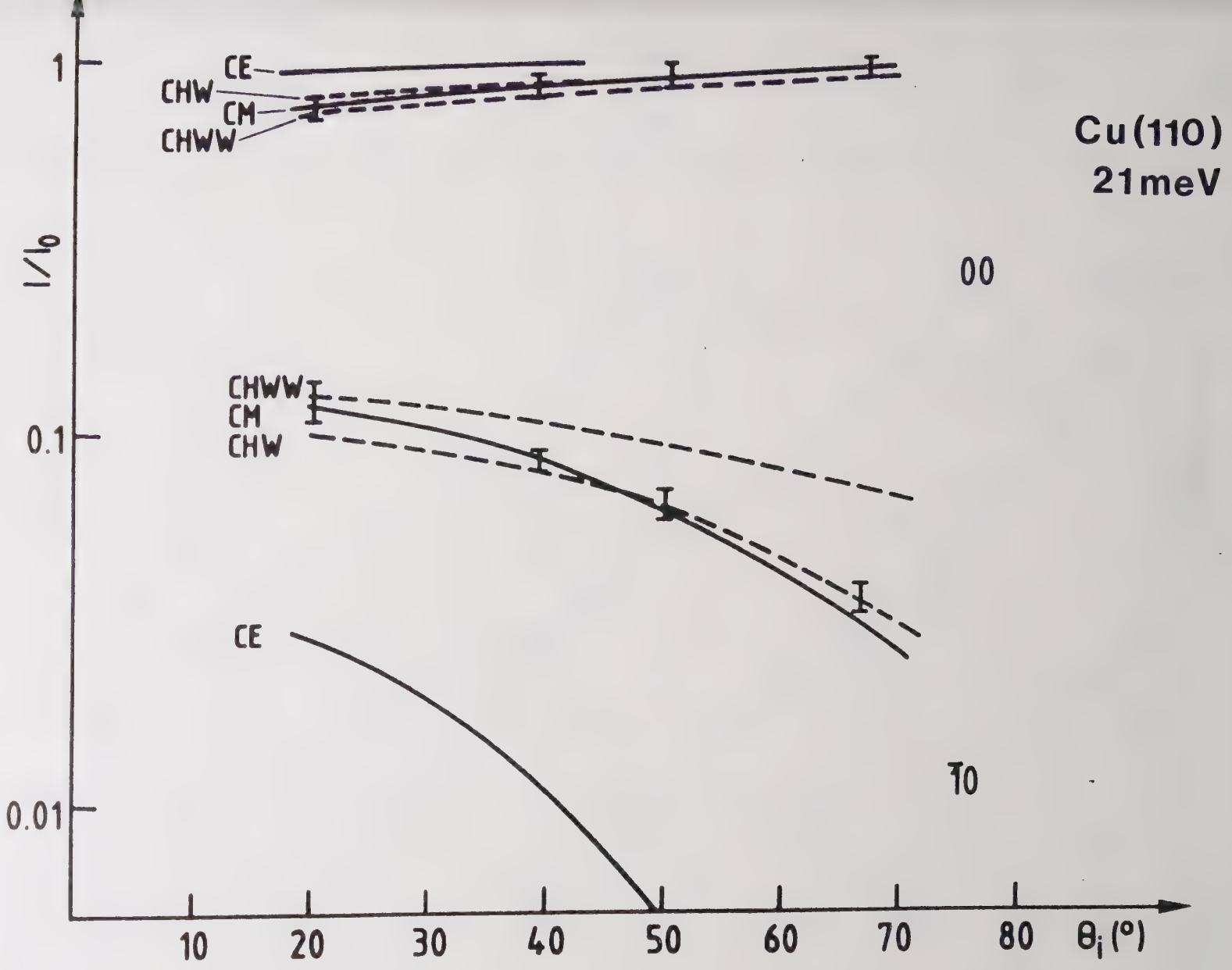

FIGURE 41 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et différents modèles théoriques : —— potentiel exponentiel, ---- potentiel du mur dur (autres notations voir texte).

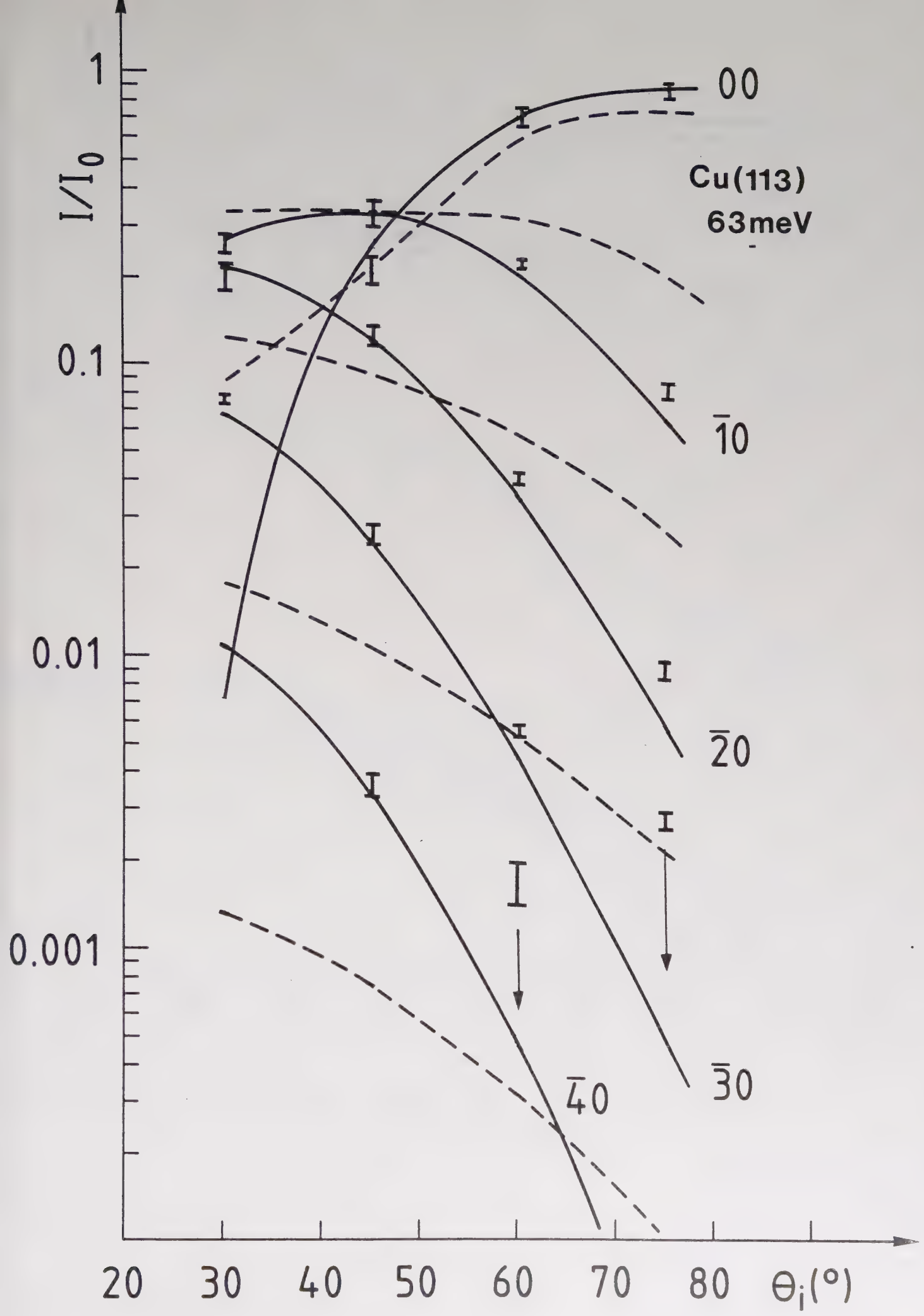

FIGURE 42 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et les modèles théoriques : —— CM, ---- CHWW.

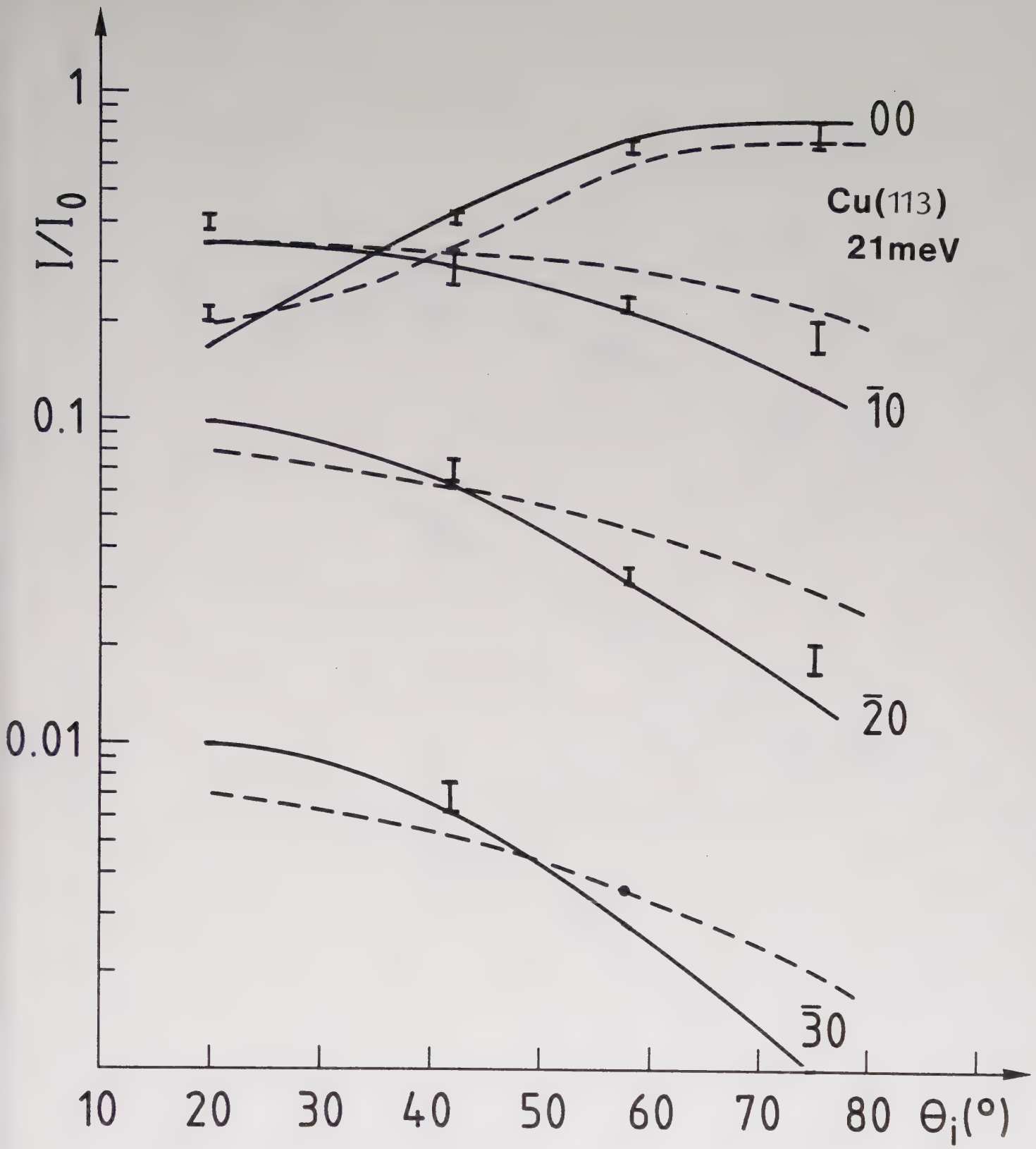

FIGURE 43 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et les modèles théoriques : —— CM, ---- CHWW.

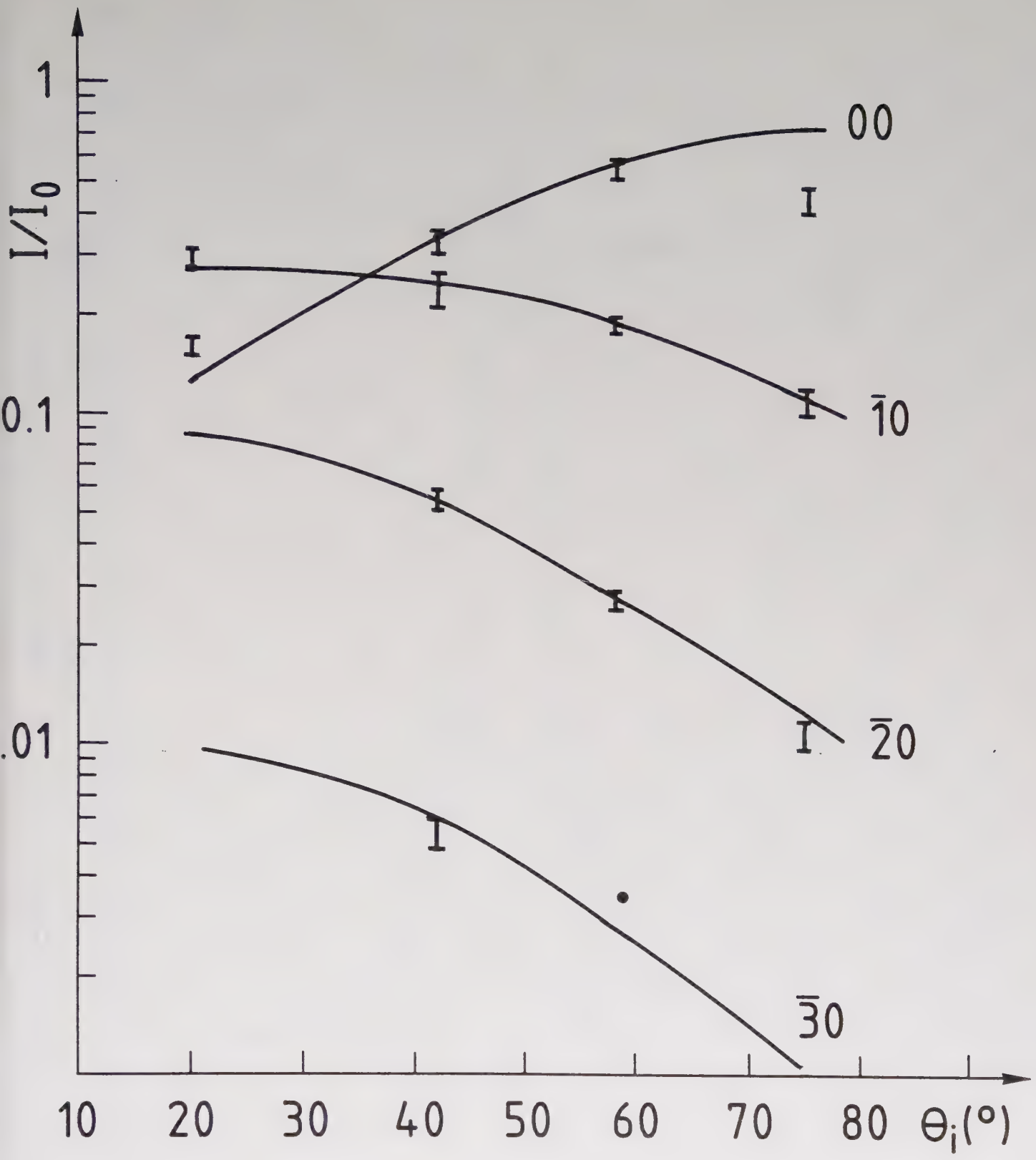

FIGURE 44 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et le potentiel de Morse bibimensionnel sur Cu(113) à 21 meV.

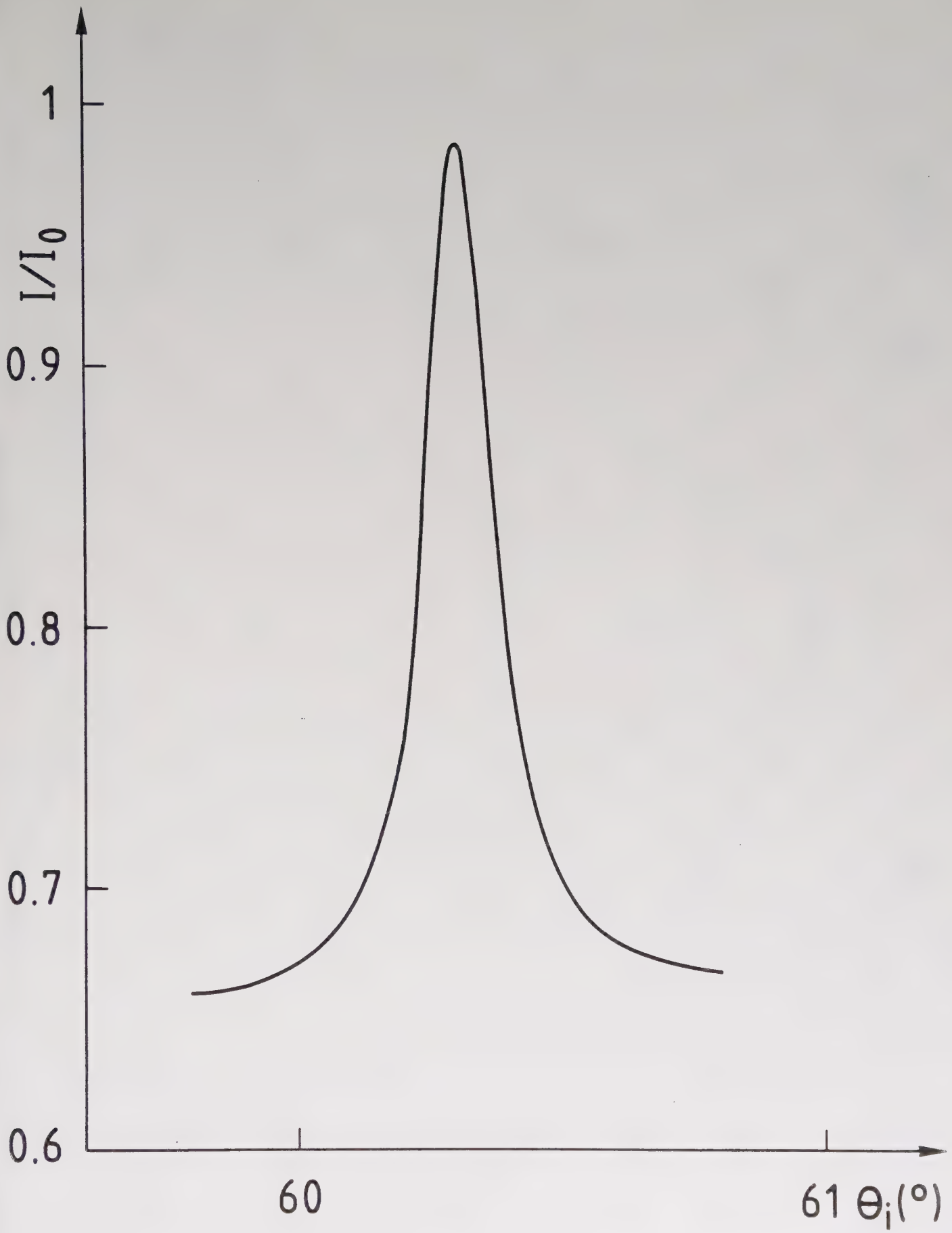

FIGURE 45 : Calcul élastique de la résonance $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \end{pmatrix}$ sur Cu(113) à E_i = 21 meV avec le mur dur (sans correction instrumentale).

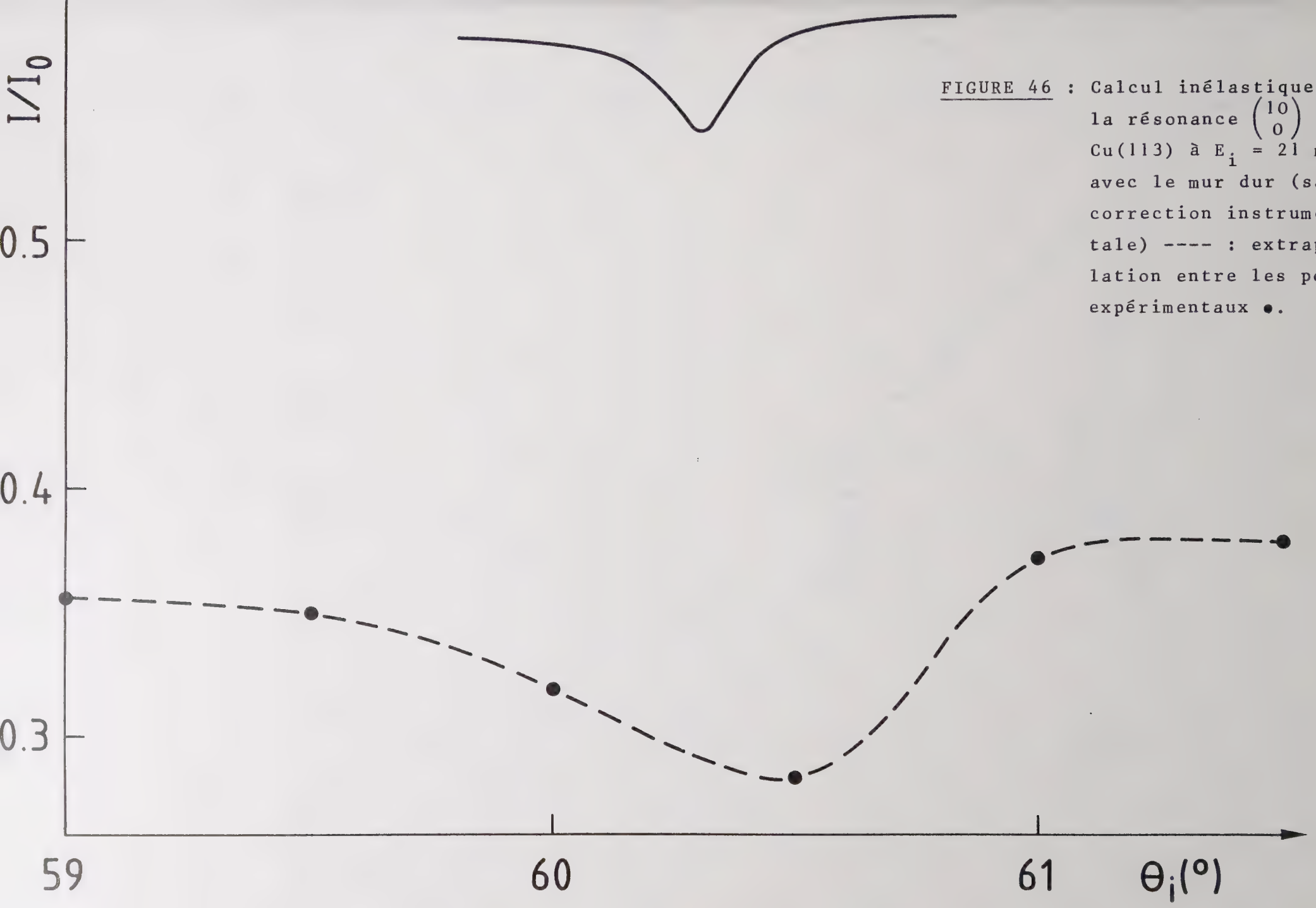

FIGURE 46 : Calcul inélastique de la résonance $\binom{10}{0}$ sur Cu(113) à E_i = 21 meV avec le mur dur (sans correction instrumentale) ---- : extrapolation entre les points expérimentaux •.

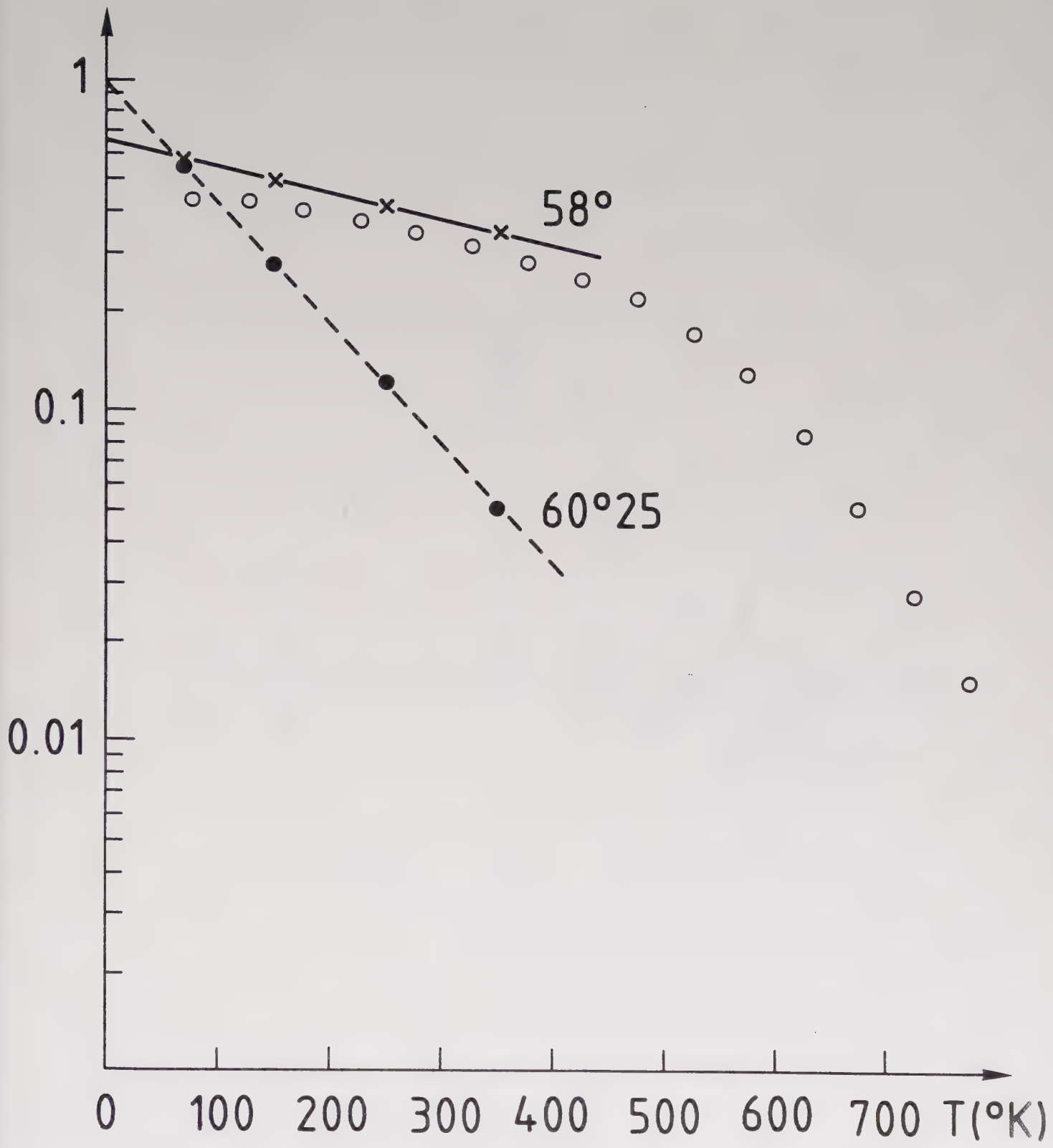

FIGURE 47 : Cacul de l'atténuation thermique sur Cu(113) à E_i = 21 meV avec le mur dur. × : bord de la résonance $\begin{pmatrix}1 0\\0\end{pmatrix}$; • : centre de la résonance $\begin{pmatrix}1 0\\0\end{pmatrix}$; o : points expérimentaux à θ_i = 58°.

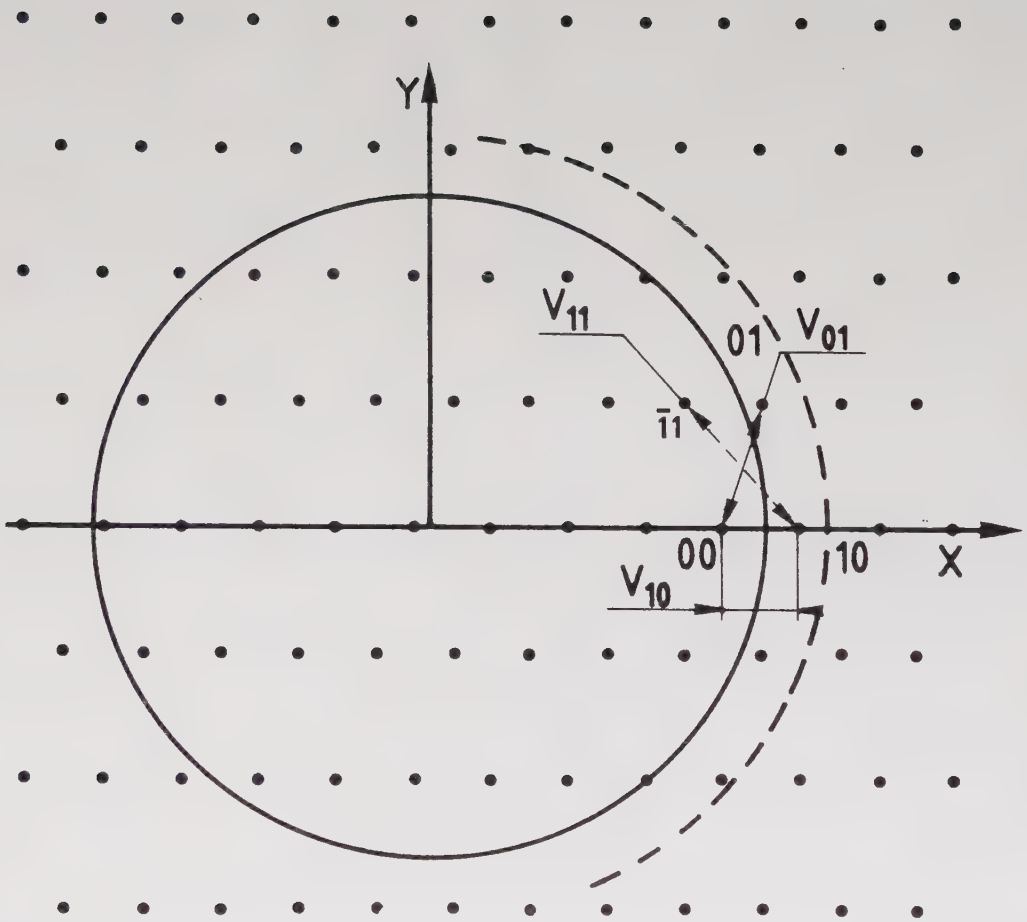

FIGURE 48 : Diagramme d'Ewald à θ_i = 60°5 pour Cu(113) à E_i = 21 meV. Cercle continu pour k_i = 6,4 $Å^{-1}$ et cercle pointillé pour la valeur de k au fond du puits (D = 6,35 meV). X est la direction d'incidence.

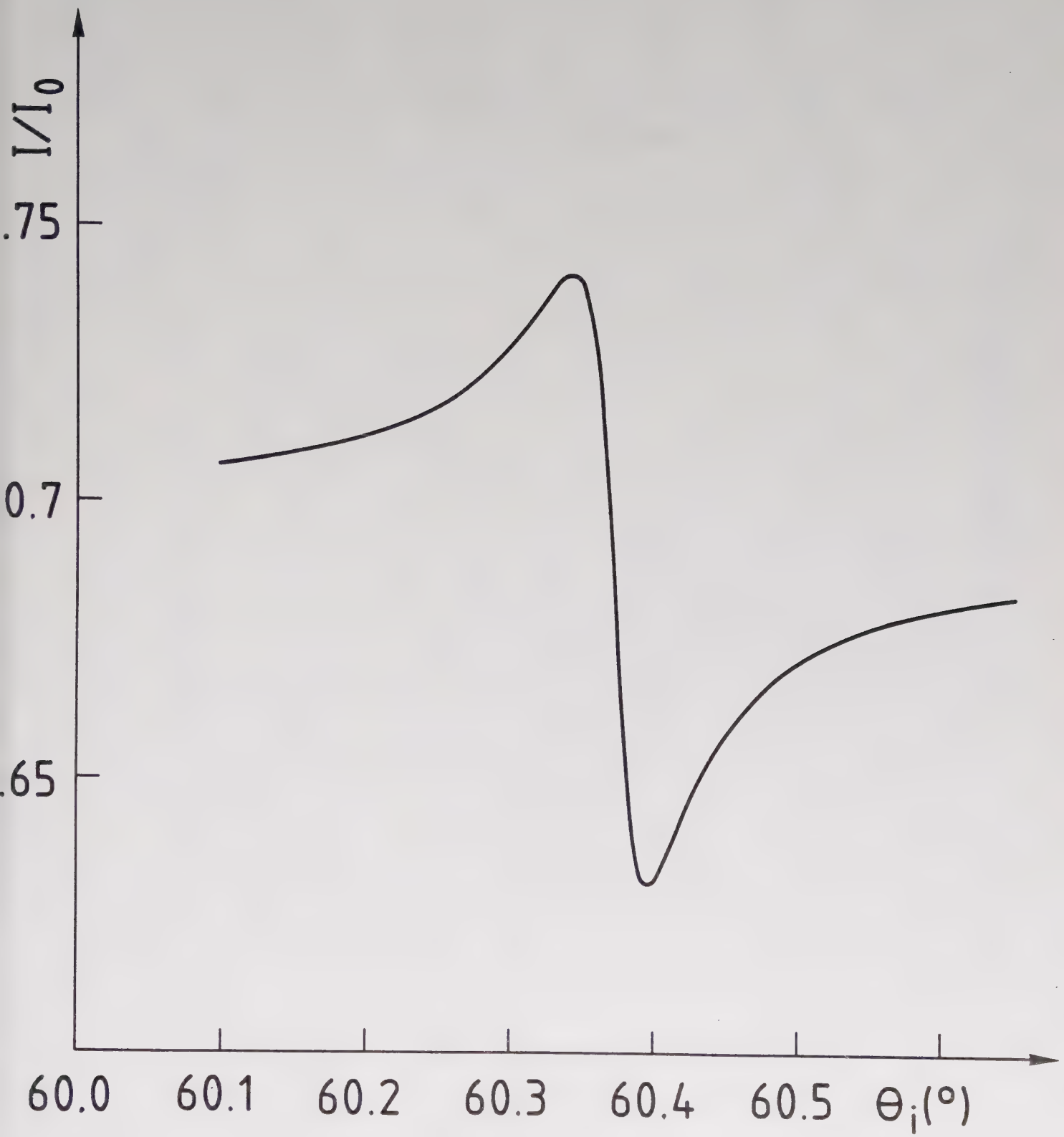

FIGURE 49 : Calcul élastique de la résonance $\begin{pmatrix} 10 \\ 0 \end{pmatrix}$ sur Cu(113) à E_i = 21 meV avec le potentiel de Morse (sans correction instrumentale).

	θ_i \ pic	20	10	00	$\bar{1}0$	$\bar{2}0$	$\bar{3}0$	Unitarité "in plane"
63 meV	32.5° a) b) c)	0,0019±0,0002 0,77 0,0025±0,0003	0,12 ±0,01	0,44±0,02	0,17 ±0,02	0,021 ±0,002	0,0013±0,0002 0,86 0,0015±0,0002	0,75±0,05
	50.5°	—	0,023±0,002 0,88 0,026±0,002	0,83±0,03	0,095±0,005	0,0051±0,0003 0,94 0,0054±0,0003	$\leq 10^{-4}$	0,95±0,04
	65°	—	—	0,85±0,05	0,034±0,003	0,0010±0,0001 0,92 0,0011 0,0001	$\leq 10^{-4}$	0,88±0,08
	77°	—	—	0,87±0,12	0,0085±0,0005	$\leq 10^{-4}$	$\leq 10^{-4}$	0,88±0,12
21 meV	20°		0,070±0,004 0,91 0,077±0,004	0,60±0,03	0,10±0,01			0,77±0,04
	39°		0,026±0,002 0,71 0,036±0,003	0,81±0,03	0,076±0,004 0,95 0,080±0,004			0,95±0,03
	50°		—	0,82±0,06	0,056±0,003 0,94 0,060±0,003			0,88±0,05
	67°		—	0,86±0,05	0,031±0,002 0,90 0,034±0,002			0,88±0,05

TABLEAU II FACE 110

a) extrapolation à 0 K
b) correction instrumentale
c) résultats expérimentaux corrigés

pic / θ_i	20	10	00	$\bar{1}0$	$\bar{2}0$	$\bar{3}0$	$\bar{4}0$	Unitarité "in plane"
30° a)	0,073 ±0,006	0,23 ±0,02	$\leq 10^{-3}$	0,18 ±0,01	0,145 ±0,005	0,049 ±0,001	(1)	0,69±0,04
b)	0,90					0,91		
c)	0,081 ±0,007					0,054 ±0,001		
45°	0,0022±0,0002	0,24 ±0,01	0,18±0,02	0,29 ±0,03	0,11 ±0,005	0,021 ±0,001	0,0025±0,0002	0,85±0,07
	0,52					0,90	0,82	
	0,0042±0,0004					0,023 ±0,001	0,0030±0,0002	
60°	—	—	0,60±0,04	0,19 ±0,01	0,034 ±0,001	0,0042±0,0001	0,0011±0,0002	0,83±0,05
					0,96	0,88	0,80	
					0,035 ±0,001	0,0048±0,0001	0,0014±0,0003	
75°	—	—	0,65±0,04	0,060±0,003	0,0058±0,0002	0,0017±0,0001	9.10^{-4} (2)	0,72±0,04
					0,93	0,86	0,79	
					0,0065±0,0003	0,0020±0,0001	0,0011	
20°	0,021 ±0,001	0,24 ±0,01	0,16±0,01	0,30 ±0,01	(1)	(1)	(1)	0,73±0,03
	0,62	0,95						
	0,034 ±0,002	0,26 ±0,01						
42°	—	0,120±0,005	0,33±0,02	0,24 ±0,03	0,047 ±0,003	0,0036±0,0004	$\leq 10^{-4}$	0,78±0,06
		0,77			0,82	0,67		
		0,150±0,006			0,057 ±0,004	0,0054±0,0006		
58°	—	—	0,56±0,03	0,18 ±0,01	0,022 ±0,001	0,0024 (2)	$\leq 10^{-4}$	0,78±0,04
				0,95	0,80	0,66		
				0,19 ±0,01	0,027 ±0,001	0,0036		
75°	—	—	0,46±0,04	0,10 ±0,01	0,009 ±0,001	$\leq 10^{-4}$	$\leq 10^{-4}$	0,58±0,05
				0,92	0,77			
				0,11 ±0,01	0,011 ±0,001			

TABLEAU III FACE 113

a) extrapolation à 0 K
b) correction instrumentale
c) résultats expérimentaux corrigés

(1) inaccessible aux mesures
(2) valeur à 70 K

	θ_i \ pic	20	10	00	$\bar{1}0$	$\bar{2}0$	$\bar{3}0$
E_i=63 meV	32.5° EXP	0,0025±0,0003	0,12 ±0,01	0,44±0,02	0,17 ± 0,02	0,021 ±0,002	0,0015±0,0002
	32.5° CM	0,0026	0,150	0,58	0,23	0,030	0,0019
	32.5° CHWW	0,0054	0,156	0,64	0,184	0,0132	0,00042
	50.5°	—	0,026±0,002	0,83±0,03	0, 095 ±0,005	0,0054±0,0003	$\leq 10^{-4}$
	50.5° CM		0,023	0,86	0,10	0,0068	0,0003
	50.5° CHWW		0,084	0,77	0,137	0,0076	0,00021
	65°	—	—	0,85±0,05	0,034 ±0,003	0,0011±0,0001	$\leq 10^{-4}$
	65° CM			0,96	0,032	0,0010	3.10^{-5}
	65° CHWW			0,90	0,094	0,0040	9.10^{-5}
	77°	—	—	0,87±0,12	0,0085 ±0,0005	$\leq 10^{-4}$	$\leq 10^{-4}$
	77° CM			0,989	0,010	0,0002	5.10^{-6}
	77° CHWW			0,93	0,063	0,0063	4.10^{-5}
E_i=21 meV	20°		0,077±0,004	0,60±0,03	0,10 ±0,01		
	20° CM		0,087	0,78	0,12		
	20° CHWW		0,110	0,75	0,128		
	39°		0,036±0,003	0,81±0,03	0,080 ±0,004		
	39° CM		0,033	0,87	0,085		
	39° CHWW		0,074	0,81	0,109		
	50°		—	0,82±0,06	0,060 ±0,003		
	50° CM			0,94	0,060		
	50° CHWW			0,85	0,094		
	67°		—	0,86±0,05	0,034 ±0,002		
	67° CM			0,97	0,029		
	67° CHWW			0,93	0,071		

TABLEAU IV FACE 110 Comparaison des modèles théoriques avec les résultats expérimentaux

θ_i \ pic		20	10	00	$\bar{1}0$	$\bar{2}0$	$\bar{3}0$	$\bar{4}0$
E_i=63 meV								
	30° EXP	0,081 ± 0,007	0,23 ± 0,02	$\leq 10^{-3}$	0,18±0,01	0,145 ± 0,005	0,054 ± 0,001	(1)
	30° CM	0,089	0,335	0,0071	0,268	0,217	0,067	0,011
	30° HCWW	0,078	0,342	0,088	0,340	0,126	0,018	0,0013
	45°	0,0042±0,0004	0,24 ± 0,01	0,18±0,02	0,29 ± 0,03	0,11 ± 0,005	0,023 ± 0,001	0,0030±0,0002
		0,0049	0,239	0,261	0,339	0,125	0,0256	0,0034
		0,025	0,305	0,217	0,338	0,092	0,011	0,00076
	60°	—	—	0,60±0,04	0,19 ± 0,01	0,035 ± 0,001	0,0048±0,0001	0,0014±0,0003
				0,749	0,209	0,036	0,0047	0,00047
				0,608	0,326	0,058	0,0055	0,00032
	75°	—	—	0,65±0,04	0,060±0,003	0,0065 ± 0,0003	0,0020±0,0001	0,0011(2)
				0,927	0,065	0,0058	0,00051	0,000041
				0,76	0,21	0,028	0,0022	0,00011
E_i=21 meV								
	20°	0,034 ± 0,002	0,26 ± 0,01	0,16±0,01	0,30 ± 0,01	(1)	(1)	(1)
		0,040	0,327	0,173	0,349	0,099	0,010	0,0004
		0,051	0,325	0,195	0,338	0,080	0,0069	0,00025
	42°	—	0,150±0,006	0,33±0,02	0,24 ± 0,03	0,057 ± 0,004	0,0054±0,0006	$\leq 10^{-4}$
			0,181	0,444	0,304	0,0627	0,0063	0,0003
			0,273	0,342	0,315	0,063	0,0053	0,00022
	58°	—	—	0,56±0,03	0,19 ± 0,01	0,027 ± 0,001	0,0036 (2)	$\leq 10^{-4}$
				0,741	0,223	0,0324	0,0028	0,00015
				0,644	0,304	0,047	0,0036	0,00014
	75°	—	—	0,46±0,04	0,11 ± 0,01	0,011 ± 0,001	$\leq 10^{-4}$	$\leq 10^{-4}$
				0,854	0,130	0,014	0,0010	0,000057
				0,736	0,230	0,030	0,0021	0,000080

TABLEAU V FACE 113 Comparaison des modèles théoriques avec les résultats expérimentaux
(1) inaccessible aux mesures
(2) valeur à 70 K

θ_i \ pic	20	$\bar{1}0$	00	$\bar{1}0$	$\bar{2}0$	$\bar{3}0$	$\bar{4}0$	Unitarité "in plane"
20° EXP	0,034	0,26	0,16	0,30	(1)	(1)	(1)	0,73
20° CM1	0,036	0,27	0,126	0,278	0,086	0,0094	0,0004	0,807
20° CM2	0,035	0,28	0,083	0,346	0,100	0,0082	0,0005	0,85
42°	—	0,15	0,33	0,24	0,057	0,0054	$\leq 10^{-4}$	0,78
		0,159	0,354	0,255	0,056	0,0060	$\bar{0}$,0003	0,832
		0,171	0,347	0,316	0,063	0,0052	0,0004	0,90
58°	—	—	0,56	0,19	0,027	0,0036 (2)	$\leq 10^{-4}$	0,78
			0,593	0,188	0,029	0,0027	$\bar{0}$,00010	0,814
			0,662	0,232	0,031	0,0021	0,00018	0,928
75°	—	—	0,46	0,11	0,011	$\leq 10^{-4}$	$\leq 10^{-4}$	0,58
			0,749	0,115	0,013	$\bar{0}$,0010	$\bar{5}$,6.10^{-5}	0,879
			0,803	0,139	0,014	0,00087	6,5.10^{-5}	0,957

TABLEAU VI FACE 113 à 21 meV

EXP : résultats expérimentaux
CM1 : ajustement MORSE avec les paramètres h_{10}, h_{01}
CM2 : ajustement MORSE avec les paramètres h_{10}, h_{01}, h_{11}, c_{01}
(1) inacessible aux mesures
(2) valeur à 70 K.

CONCLUSION

Les résultats expérimentaux de la diffraction élastique de l'hélium sur des faces de cuivre mettent clairement en évidence que le potentiel d'interaction He-Cu ne peut être décrit de manière satisfaisante avec un modèle de mur dur corrugué. En revanche, le potentiel de Morse corrugué reproduit l'expérience de manière excellente, du moins tant que la partie répulsive qui varie exponentiellement joue un rôle dominant dans l'interaction.

L'étude de l'adsorption sélective sur les faces (110), (113) et (115) montre que l'amplitude des résonances croît avec la corrugation des faces. On a pu ainsi obtenir des valeurs précises des niveaux d'énergie du puits de potentiel. On trouve que ces valeurs sont indépendantes de la face cristallographique considérée. Pour décrire correctement le puits du potentiel il est nécessaire de modifier la partie attractive du potentiel de Morse. C'est ce que montre l'ajustement du potentiel 9-3, avec lequel on trouve une profondeur du puits : D = 6,35 meV. D'autre part, il semble que pour interpréter les formes des résonances il soit nécessaire de tenir compte des effets des collisions inélastiques. La méthode relativement simple proposéepar Hutchison serait intéressante à utiliser en prenant cette fois-ci un modèle de partie répulsive exponentielle.

Finalement, le modèle exponentiel donne une bonne représentation de la partie répulsive du potentiel d'interaction He-Cu. La pente χ de l'exponentielle vaut : $\chi = 1\ \text{Å}^{-1}$. Le calcul théorique avec le modèle du jellium est en bon accord avec ce résultat expérimental. On cherche maintenant à relier la corrugation effective du potentiel avec la densité électronique à la surface du métal. Les travaux récents

effectués dans ce sens montrent que l'on est pas loin de pouvoir calculer a priori le potentiel d'interaction en partant d'une analyse microscopique. Les considérations théoriques faites jusqu'à présent donnent d'ailleurs une simple relation de proportionalité entre le potentiel et la densité électronique. L'interprétation des résultats expérimentaux avec le modèle exponentiel doit donc permettre d'obtenir des informations très précises sur la structure d'une surface.

A P P E N D I C E I

RESEAU RECIPROQUE DES FACES ETUDIEES

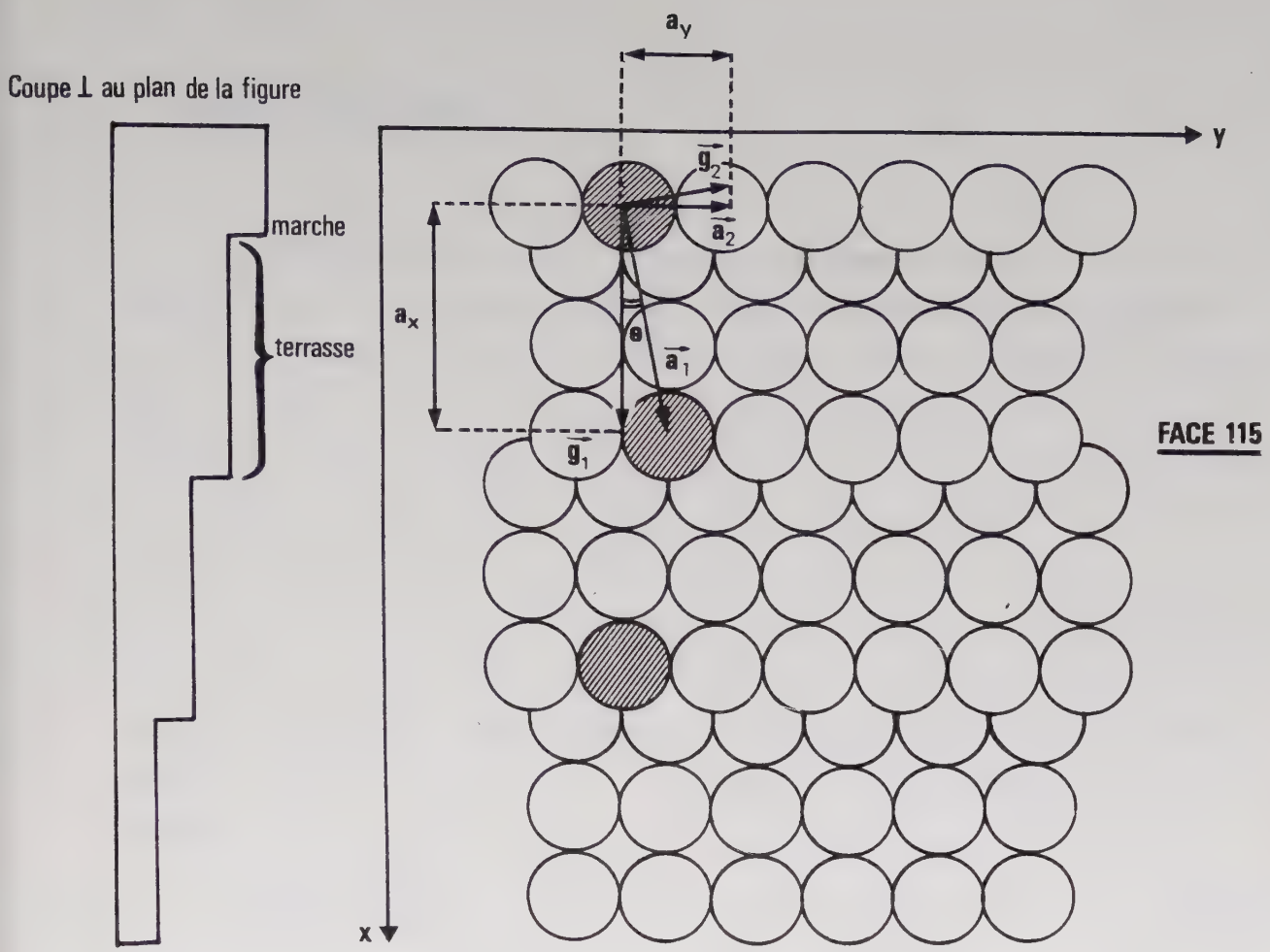

fig. A1a

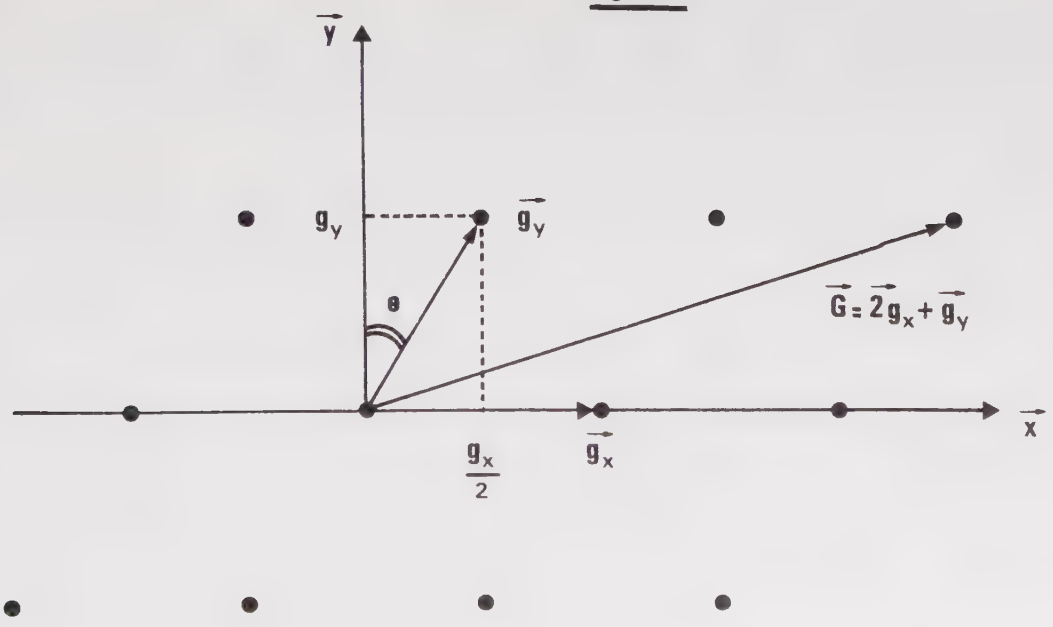

fig. A1b

1. RESEAU RECIPROQUE

Définissons tout d'abord le réseau direct, c'est-à-dire la maille élémentaire $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ du réseau périodique de surface. Dans le cas plus général des faces vicinales (faces 113 et 115), il faut voir que l'un des vecteurs de base, le vecteur $\vec{a}_1$ par exemple, n'est pas dans la direction du plan d'incidence des atomes, c'est-à-dire la direction x ou encore le plan de coupe de l'échantillon dans la figure (I 2). En fait la véritable périodicité de ces faces est de deux marches et non pas une marche (Figure A I a). Par conséquent si on veut définir la maille élémentaire à partir des positions des atomes d'une marche, le vecteur $\vec{a}_1$ fait un angle θ avec l'axe x (Figure A I a). L'angle θ est donné par la relation :

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{|\vec{a}_2|}{2a_x} \qquad (1)$$

où a_x est l'espacement des marches et : $|\vec{a}_2| = 2{,}55$ Å est la distance interatomique des atomes de cuivre.

Les vecteurs $\vec{g}_1$ et $\vec{g}_2$ de la maille élémentaire du réseau réciproque sont donnés, par définition :

$$|\vec{g}_2| = 2\pi \frac{|\vec{a}_1|}{|\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2|} \quad ; \quad \vec{g}_2 \cdot \vec{a}_1 = 0 \qquad (2)$$

$$|\vec{g}_1| = 2\pi \frac{|\vec{a}_2|}{|\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2|} \quad ; \quad \vec{g}_1 \cdot \vec{a}_2 = 0 \qquad (3)$$

On voit que $\vec{g}_1$ est dirigé suivant l'axe x et a pour module :

$$|\vec{g}_1| = \frac{2\pi}{a_1 \cos\theta} = \frac{2\pi}{a_x} = g_x \qquad (4)$$

En revanche $\vec{g}_2$ fait un angle θ par rapport à la direction y, qui est la direction perpendiculaire au plan d'incidence :

$$|\vec{g}_2| = \frac{2\pi}{a_2 \cos\theta} \qquad (5)$$

On note que pour la face 110, l'angle θ est nul.

De la position cristallographique des atomes de cuivre, on déduit les valeurs suivantes de a_x pour les différentes faces :

$$\left.\begin{array}{ll} 110 & a_x = 3{,}60 \ \text{Å} \\ 113 & a_x = 4{,}227 \ \text{Å} \\ 115 & a_x = 6{,}625 \ \text{Å} \end{array}\right\} \quad |\vec{a}_2| = a_y = 2{,}55 \ \text{Å}$$

Dans le repère cartérien x,y les composantes de $\vec{g}_2$ s'écrivent :

$$(\vec{g}_2)_x = |\vec{g}_2| \sin\theta = \frac{2\pi}{2a_x} = \frac{g_x}{2} \qquad (6)$$

et

$$(\vec{g}_2)_y = |\vec{g}_2| \cos\theta = \frac{2\pi}{a_y} = g_y \qquad (7)$$

Les relations (4), (6), (7) déterminent le réseau réciproque des différentes marches. Pour la face 110, l'angle θ étant nul, on a $(\vec{g}_2)_x = 0$. Les vecteurs $\vec{g}_1$ et $\vec{g}_2$ forment dans ce cas une base orthogonale et on peut les désigner par $\vec{g}_x$ et $\vec{g}_y$ sans ambiguité. Un vecteur $\vec{G}$ du réseau réciproque s'écrit donc :

$$\vec{G} = n_x \vec{g}_x + n_y \vec{g}_y \qquad (8)$$

où n_x et n_x sont des nombres entiers.

Cette notation a été étendue au cas des faces à marches bien que le vecteur $\vec{g}_y$ ne soit pas dirigé suivant l'axe y. Les notations utilisées seront donc celles de la figure (A I b) qui représente le réseau réciproque d'une face à marches.

2. CONDITION DE RESONANCE

La condition de résonance s'écrit :

$$\varepsilon_j = k_i^2 - (\vec{K}_o + \vec{G})^2 \qquad (9)$$

Avec les notations précédentes les composantes de $(\vec{K}_o+\vec{G})$ dans le repère (x,y) s'écrivent :

$$\begin{aligned} (\vec{K}_o+\vec{G})_x &= K_{ox} + n_x\, g_x + n_y\, (\vec{g}_y)_x \\ (\vec{K}_o+\vec{G})_y &= K_{oy} + n_y\, (\vec{g}_y)_y \end{aligned} \qquad (10)$$

L'expression permettant de calculer les niveaux d'énergie à partir de la position des résonances s'obtient à l'aide de (9) et (10) :

$$\varepsilon_j = E_i \left[\left(\sin\theta_i + n_x\left(\frac{g_x}{k_i}\right) + n_y\left(\frac{g_y}{k_i}\right) \mathrm{tg}\theta \right)^2 + \left(n_y \frac{g_y}{k_i} \right)^2 - 1 \right] \qquad (11)$$

et la relation inverse, donnant la position angulaire des résonances connaissant les niveaux d'énergie :

$$\sin\theta_i = -\left[n_x\left(\frac{g_x}{k_i}\right) + n_y\left(\frac{g_y}{k_i}\right) \mathrm{tg}\theta \right] + \left(1 + \frac{\varepsilon_j}{E_i} - \left(n_y \frac{g_y}{k_i} \right)^2 \right)^{1/2} \qquad (12)$$

Ecrites sous cette forme, les expressions (11) et (12) marchent aussi bien pour la face 110 en faisant $\theta = 0$.

3. DECOMPOSITION EN SERIE DE FOURIER DE LA CORRUGATION

La corrugation $\varphi(x,y)$ est une fonction périodique que l'on peut décomposer en série de Fourier :

$$\varphi(x,y) = \sum_{\vec{G}} h_{n_x n_y}\, e^{i\vec{G}.\vec{R}} \qquad (13)$$

Le produit scalaire $\vec{G}.\vec{R}$ s'écrit :

$$\vec{G}.\vec{R} = (n_x \vec{g}_x + n_y \vec{g}_y) \cdot (x \vec{x} + y \vec{y}) \qquad (14)$$

En développant l'expression (14) on aura les produits scalaires suivants :

$$\begin{aligned} \vec{g}_x \cdot \vec{x} &= g_x \\ \vec{g}_x \cdot \vec{y} &= 0 \\ \vec{g}_y \cdot \vec{x} &= \frac{g_x}{2} \\ \vec{g}_y \cdot \vec{y} &= g_y \end{aligned} \qquad (15)$$

En utilisant les propriétés de symétrie du réseau réciproque, la décomposition en série de Fourier de la corrugation $\varphi(x,y)$ s'écrit, en la limitant au quatrième ordre :

$$\begin{aligned} \varphi(x,y) = a_x \Bigg[& h_{10} \cos\left(\frac{2\pi x}{a_x}\right) + \left(h_{01} \cos\left(\frac{\pi x}{a_x}\right) + h_{11} \cos\left(\frac{3\pi x}{a_x}\right)\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{a_y}\right) \\ & + h_{12} \cos\left(\frac{4\pi y}{a_y}\right) + h_{20} \cos\left(\frac{4\pi x}{a_x}\right) \\ & - C_{10} \sin\left(\frac{2\pi x}{a_x}\right) - \left(C_{01} \sin\left(\frac{\pi x}{a_x}\right) + C_{11} \sin\left(\frac{3\pi x}{a_x}\right)\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{a_y}\right) \\ & - C_{20} \sin\left(\frac{4\pi x}{a_x}\right) + \ldots \Bigg] \end{aligned}$$

A P P E N D I C E II

CORRECTION INSTRUMENTALE DES COEFFICIENTS DE REFLEXION

Une particule du faisceau incident arrive sur le cristal avec un angle d'incidence θ_i et le vecteur d'onde qui lui est associé est k_i. La probabilité que l'angle d'incidence soit θ_i est donnée par la distribution angulaire $g(\theta_i,\overline{\theta}_i)$ du faisceau incident. De même la probabilité de k_i est donnée par la distribution de vitesse $f(k_i,\overline{k}_i)$ du faisceau incident. Pour ces conditions d'incidence, la particule se réfléchit dans l'angle θ_r au voisinage d'un angle $\overline{\theta}_r$ qui dépend a priori de l'incidence moyenne du faisceau $\overline{\theta}_i$ et de la vitesse moyenne de la particule $\overline{k}_i$.

Désignons par $R(\theta_r,\overline{\theta}_r\,;\theta_i,\,k_i)$ le coefficient de réflexion de l'onde associée à la particule. L'intensité détectée à l'angle de réflexion θ_r est la somme des contributions de chaque particule du faisceau :

$$I(\theta_r,\overline{\theta}_r)\,d\theta_r = \int_{\theta_i}\int_{k_i} R(\theta_r,\overline{\theta}_r;\theta_i,k_i)g(\theta_i,\overline{\theta}_i)f(k_i,\overline{k}_i)d\theta_i dk_i \quad (1)$$

Pour un cristal parfait, le coefficient de réflexion peut s'écrire :

$$R(\theta_r,\overline{\theta}_r;\theta_i,k_i) = R_G(\theta_i,k_i)\delta(\theta_r-\theta_G(\theta_i,k_i)) \quad (2)$$

L'indice G se réfère au pic de diffraction dans lequel la particule se réfléchit. δ est la distribution de Dirac et la fonction $\theta_G(\theta_i,k_i)$ représente la condition cinématique de diffraction. En se limitant à la diffraction unidimensionnelle, $\theta_G(\theta_i,k_i)$ s'écrit :

$$\sin\theta_r = \sin\theta_i + \frac{G}{k_i} \quad (3)$$

L'angle de réflexion moyen $\overline{\theta}_r$ est alors donné par la relation, en posant $\theta_G = \overline{\theta}_r$:

$$\sin\theta_G = \sin\overline{\theta}_i + \frac{G}{\overline{k}_i} \quad (4)$$

La distribution de Dirac δ impose donc une relation entre k_i et θ_i pour un angle de réflexion θ_r fixé. Remplaçons k_i par la fonction $S(\theta_i,\theta_r)$ déduite de la relation (3). L'intégrale double de l'expression (1) devient une intégrale simple et on obtient :

$$I(\theta_r,\theta_G)d\theta_r = \left[\int_{\theta_i} R_G(\theta_i,k_i)\ g(\theta_i,\overline{\theta_i})\ f(S,\overline{S})\left|\frac{\partial S}{\partial \theta r}\right| d\theta_i\right]\ d\theta_r \qquad (5)$$

où $\overline{S}$ désigne $S(\overline{\theta_i},\theta_G)$ et $\partial S/\partial\theta_r$ s'écrit :

$$\frac{\partial S}{\partial \theta r} = G\ \frac{\cos\ \theta_r}{(\sin\ \theta_r - \sin\ \theta_i)^2}$$

On remarque que pour écrire l'intégrale simple sous la forme (5) nous avons supposé que l'intensité détectée au voisinage de l'angle θ_G ne provient que des particules diffractées dans le pic G. Cette hypothèse est tout à fait justifiée car les dispersions de vitesse et d'angle sont trop faibles pour qu'il y ait recouvrement notable des ordres de diffraction.

Le cas du spéculaire est un peu différent. Pour G = 0, la condition cinématique de diffraction montre que θ_i et k_i sont des variables indépendantes. Dans ce cas, le coefficient de réflexion s'écrit $R_{oo}(\theta_i,k_i)\,\delta(\theta_r-\theta_i)$. En remplaçant dans l'équation (1) on obtient immédiatement :

$$I_{oo}(\overline{\theta_i},\theta_i) = g(\theta_i,\overline{\theta_i})\int_{k_i} R_{oo}(\theta_i,k_i)f(k_i,\overline{k_i})\,dk_i \qquad (6)$$

1. CORRECTION INSTRUMENTALE HORS DES RESONANCES

Le domaine angulaire sur lequel on intègre est étroit puisque $(\theta_i-\overline{\theta_i})$ est au maximum égal à 0,1°. Excepté dans le cas très particulier des résonances (étudiées au chapitre III)

on peut écrire avec une excellente approximation que le coefficient de réflexion R_G est constant sur le domaine d'intégration :

$$R_G(\theta_i, k_i) \equiv R_G(\bar{\theta}_i, \bar{k}_i)$$

Moyennant quoi, on peut écrire le lobe de réflexion $I(\theta_r, \theta_G)$ sous la forme :

$$I(\theta_r, \theta_G) = R_G(\bar{\theta}_i, \bar{k}_i)\ F_G(\theta_r, \theta_G) \qquad (7)$$

Le profil du lobe est donné par l'intégrale restant dans l'équation (5) ou (6) après avoir sorti R_G, ou R_{oo}, de sous le signe somme.

Le profil final que l'on enregistre avec le détecteur résulte de la convolution avec le profil du détecteur, $H(\theta_r)$:

$$I(\theta_r, \theta_G) = R_G(\bar{\theta}_i, \bar{k}_i)\ [F_G(\theta_r, \theta_G) * H(\theta_r)] \qquad (8a)$$

$$I_{oo}(\theta_i, \bar{\theta}_i) = R_{oo}(\bar{\theta}_i, \bar{k}_i)\ [g(\theta_i, \bar{\theta}_i) * H(\theta_i)] \qquad (8b)$$

Pour obtenir l'intensité du spéculaire (8b) on a normalisé la distribution des vitesses à l'unité :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(k_i, \bar{k}_i)\ dk_i = 1 \qquad (9)$$

On voit que la distribution des vitesses du faisceau incident ne joue aucun rôle dans l'élargissement du spéculaire.

Le lobe de réflexion total avec tous les ordres de diffraction s'écrit naturellement :

$$I_{total}(\theta_r) = \sum_G R_G(\bar{\theta}_i, \bar{k}_i)\ [F_G(\theta_r, \theta_G) * H(\theta_r)] \qquad (10)$$

Le profil entre crochets est normalisé à 1 afin de retrouver la condition d'unitarité : $\sum_G R_G = 1$.

On détermine expérimentalement le coefficient de réflexion en mesurant le rapport entre l'intensité d'un pic de diffraction au maximum du lobe de réflexion, c'est-à-dire pour $\theta_r = \theta_G$, et l'intensité du faisceau direct I_o au centre du profil :

$$R_G^{exp} = \frac{I(\theta_r=\theta_G,\theta_G)}{I_o} = R_G(\bar{\theta}_i,\bar{k}_i) \frac{\left[F_G(\theta_r,\theta_G) * H(\theta_r)\right]_{\theta_r = \theta_G}}{\left[g(\theta_i,\bar{\theta}_i) * H(\theta_i)\right]_{\theta_i = \bar{\theta}_i}} \quad (11)$$

Cette expression peut s'écrire plus simplement :

$$R_G^{exp} = R_G(\bar{\theta}_i,\bar{k}_i)\ C_G(\theta_G) \quad (12)$$

On voit avec l'expression (11) que la correction instrumentale du spéculaire est toujours égale à 1. Pour les autres pics de diffraction on calcule numériquement la correction $C_G(\theta_G)$ avec un pas de 0,1°. En divisant le coefficient de réflexion expérimental R_G^{exp} par le nombre $C_G(\theta_G)$ on obtient le coefficient de réflexion corrigé des facteurs d'élargissement instrumentaux.

2. CORRECTION INSTRUMENTALE DANS LES RESONANCES - RESONANCES SUR LE SPECULAIRE

Dans les résonances, le coefficient de réflexion $R_G(\theta_i,k_i)$ varie rapidement sur les intervalles qui caractérisent la dispersion angulaire et la dispersion des vitesses du faisceau incident. Pour voir numériquement les largeurs mises en jeux, définissons la largeur d'une résonance par :

$$\Gamma = \varepsilon - \varepsilon_j$$

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} k_{Jz}^2 = \frac{\hbar^2}{2m} [k_i^2 - (k_i \sin\theta_i + J)^2] \quad (13)$$

où J est le pic de diffraction à considérer dans la résonance. Pour comparer avec la distribution de vitesse, on convertit la largeur de la résonance exprimée en meV en une largeur exprimée en $\mathring{A}^{-1}$ au moyen de la transformation :

$$\varepsilon - \varepsilon_j = \left(\frac{d\varepsilon}{d k_i}\right) (k_i - k_{iR}) \qquad (14)$$

avec k_{iR} vecteur d'onde pour lequel on a la condition de résonance à l'angle d'incidence θ_i fixé, c'est-à-dire :

$$\varepsilon_j = \frac{\hbar^2}{2m} [k_{iR}^2 - (k_{iR} \sin \theta_i + J)^2] \qquad (15)$$

De même on exprime la largeur de la résonance en degré à l'aide d'une relation analogue :

$$\varepsilon - \varepsilon_j = \frac{d\varepsilon}{d\theta} (\theta_i - \overline{\theta}_{iR}) \qquad (16)$$

avec la condition de résonance :

$$\varepsilon_j = \frac{h^2}{2m} [\overline{k}_i^2 - (\overline{k}_i \sin \overline{\theta}_{iR} + J)^2] \qquad (17)$$

Prenons une largeur $\Gamma = 0,1$ meV par exemple. C'est en fait l'ordre de grandeur calculé par les modèles théoriques. En se plaçant dans les conditions de résonances de la face 113 à 21 meV on a les paramètres suivants : $\overline{k}_i = 6,4\ \mathring{A}^{-1}$ et $\overline{\theta}_{iR} = 60,5°$. A l'aide des relations (14) et (16) on obtient :

$$\Gamma = 0,4\ \mathring{A}^{-1} \text{ ou } \Gamma = 0,2°$$

Sachant que la largeur de la distribution de vitesse est de $0,2\ \mathring{A}^{-1}$ et la largeur angulaire du faisceau incident de $0,1°$, on se rend compte que l'on ne peut plus considérer $R_G(\theta_i, k_i)$ comme une constante sur les intervalles d'intégration des équations (5) et (6). Le calcul de la correction instrumentale est donc fait numériquement.

Malgré tout, il est intéressant de voir analytiquement comment intervient l'élargissement dû au faisceau incident. Pour cela on se place dans le cas le plus simple qui est celui du spéculaire (équation (6)). Nous en déduirons une méthode approximative de déconvolution des largeurs à mi-hauteur qui a l'avantage d'être rapide comparée au calcul numérique et de donner des résultats suffisamment précis étant donnée la faible résolution expérimentale.

Tout d'abord, pour évaluer l'élargissement intrinsèque dû au faisceau incident, on imagine une résonance infiniment étroite.

a) RESONANCE INFINIMENT ETROITE

Ayant à intégrer sur la distribution de vitesse on écrit le coefficient de réflexion R_{oo} du spéculaire sous la forme :

$$R_{oo}(\theta_i, \bar{k}_i) = 1 - \alpha\, \delta(k_i - k_{iR}(\theta_i)) \qquad (18)$$

On a choisi arbitrairement une résonance minimum. En remplaçant dans l'équation (6) on obtient aisément :

$$I_{oo}(\theta_i, \bar{\theta}_i) = g(\theta_i, \bar{\theta}_i)\ (1 - \alpha\, f(k_{iR}, \bar{k}_i)) \qquad (19)$$

La distribution des vitesses étant gaussienne, nous écrivons :

$$f(k_i, \bar{k}_i) = e^{-b^2 (k_i - \bar{k}_i)^2} \qquad (20)$$

où b caractérise la dispersion des vitesses.

En pratique, les résonances sont tracées en fonction de l'angle θ_i et il est nécessaire d'effectuer le changement de variable suivant :

$$k_{iR} - \bar{k}_i = A(\theta_i - \bar{\theta}_{iR}) \qquad (21)$$

le facteur A est obtenu en différentiant l'expression (15) (ou l'expression (17)) :

$$A = \frac{\bar{k}_i \cos \bar{\theta}_i \, (\sin \bar{\theta}_i + J/\bar{k}_i)}{\cos^2 \bar{\theta}_i - J/\bar{k}_i \sin \bar{\theta}_i} \qquad (22)$$

En remplaçant 20, 21, 22 dans 19 on trouve finalement :

$$I_{oo}(\theta_i, \bar{\theta}_i) = g(\theta_i, \bar{\theta}_i) \left(1 - \alpha \, e^{- b^2 A^2 (\theta_i - \bar{\theta}_{iR})^2}\right) \qquad (23)$$

Partant d'une résonance infiniment étroite, on obtient sur le spéculaire une résonance gaussienne due à la distribution des vitesses du faisceau incident. La largeur de la résonance est égale à celle de la distribution de vitesse : $\Gamma = 1/bA$.

L'intensité sous le lobe du spéculaire passe par un minimum lorsque l'angle d'incidence moyen $\bar{\theta}_i$ coïncide avec l'angle de résonance $\bar{\theta}_{iR}$ correspondant au niveau d'énergie ε_j. Cette intensité est enregistrée par un détecteur dont la largeur est de 0,5°, c'est-à-dire une fois de plus du même ordre de grandeur que la largeur de la résonance. L'intensité observée I_{ob} est la convolution de (23) avec le profil du détecteur $H(\theta_i)$. On peut faire le calcul complet en supposant que le détecteur et la distribution angulaire $g(\theta_i, \bar{\theta}_i)$ ont des profils gaussiens :

$$g(\theta_i, \bar{\theta}_i) = e^{-a^2 (\theta_i - \bar{\theta}_i)^2} \quad \text{avec } 1/a = 0{,}1\ ° \qquad (24)$$

en prenant pour écart type la demi-largeur du faisceau incident.

$$H(\theta_i) = e^{-c^2 (\theta_i)^2} \quad \text{avec } 1/c = 0{,}25°$$

en prenant pour écart type la demi-largeur du détecteur. Le calcul donne :

$$I_{ob}(\Delta\theta_r) = \left[A - B \, e^{-\frac{(\Delta\theta_r)^2}{\sigma^2}}\right] \qquad (25)$$

$$\Delta\theta_r = \overline{\theta}_i - \overline{\theta}_{iR}$$

A et B sont des constantes sans intérêts ici.

Le profil est gaussien comme on pouvait s'y attendre, avec une largeur (un écart type) σ donné par :

$$\sigma^2 = \sigma_{\theta,H}^2 + \sigma_v^2 \qquad (26)$$

$$\sigma_v^2 = \frac{1}{b^2 A^2} \qquad \sigma_{\theta,H}^2 = \frac{1}{a^2 + c^2}$$

Un résultat intéressant à noter est que le détecteur n'ajoute pas d'élargissement de manière intrinsèque, mais de manière combinée avec la largeur angulaire du faisceau incident. $\sigma_{\theta,H}^2$ varie entre 0 et $1/a^2$ lorsque l'ouverture du détecteur augmente de zéro à l'infini. En fait, lorsque l'ouverture du détecteur devient plus large que le lobe de réflexion, le détecteur n'ajoute plus d'élargissement. Ce résultat n'était pas évident a priori. Avec les valeurs numériques précédentes on obtient $\sigma_{\theta,H} \simeq 0{,}1°$. On a quand même intérêt à avoir un détecteur aussi étroit que possible car alors la distribution angulaire du faisceau incident ne joue plus aucun rôle dans l'élargissement, comme on peut le voir en faisant $c = +\infty$ dans l'expression de $\sigma_{\theta,H}^2$. On trouvera au tableau A II des valeurs numériques de σ_v^2 pour quelques conditions expérimentales de résonance. A ces valeurs numériques, il convient "d'ajouter" la largeur propre de la résonance pour obtenir la largeur effectivement observée.

Dans la suite, on s'intéresse au cas d'une résonance ayant un profil gaussien, ce qui permet de déduire une formule de déconvolution des largeurs à mi-hauteur. Enfin, on donnera quelques résultats pour une résonance ayant un profil lorentzien. Mais il n'est pas possible de tenir compte de manière simple du profil du détecteur avec une résonance lorentzienne.

b) RESONANCE GAUSSIENNE

On suppose que la résonance s'écrit :

$$R_{oo}(k_i, k_{iR}) = 1 - \alpha\, e^{-K^2 (k_i - k_{iR})^2} \qquad (27)$$

Le calcul est facile à faire en conservant toutes les distributions gaussiennes : distribution angulaire et profil du détecteur. On obtient une résonance évidemment gaussienne avec un écart type σ donné par :

$$\sigma^2 = \sigma_{\theta,H}^2 + \sigma_v^2 + \Gamma^2 \qquad (28)$$

avec $\Gamma^2 = 1/K^2A^2$

Si on se ramène à des valeurs exprimées en termes de largeurs à mi-hauteur, on a la relation équivalente :

$$\Gamma_{ob}^2 = 2{,}8\,(\sigma_{\theta,H}^2 + \sigma_v^2) + \Gamma^2 \qquad (29)$$

où cette fois-ci Γ_{ob} et Γ^2 sont respectivement la largeur à mi-hauteur observée et la largeur à mi-hauteur intrinsèque de la résonance. C'est l'expression (29) que nous avons utilisée au chapitre IV 3. Les calculs numériques faits sur quelques cas typiques montrent que l'approximation gaussienne est assez bonne.

c) RESONANCE LORENTZIENNE

C'est le cas le plus intéressant puisque c'est le profil auquel on s'attend sur la face 110 et aussi sur la face 113. Le coefficient de réflexion du spéculaire prend la forme suivante (cf. chapitre IV 3) :

$$R_{oo}(\theta_i, k_i) = 1 - \frac{b(b+2)\,\Gamma^2/4}{(\varepsilon - \varepsilon_j)^2 + \Gamma^2/4} \qquad (30)$$

où nous avons choisi arbitrairement un signe - et une valeur de b > 0 afin d'avoir un minimum.

Avec un profil lorentzien, le calcul ne peut être conduit que d'une manière approchée. En effet l'intégrale sur la distribution de vitesse dans l'équation (6) est bien connue sous le nom de profil de Voigt, mais ce profil ne possède pas de solution analytique simple. Le profil de Voigt est le produit de convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne et se note $H(\alpha,v)$:

$$H(\alpha,v) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(y+v)^2 + \alpha^2} e^{-y^2} dy \qquad (31)$$

Les paramètres α et v sont :

$v = b(k_{iR} - \bar{k}_i)$: distance au centre de la résonance exprimée en unité de largeur de la distribution de vitesse. v dépend de θ_i par la relation (21).

$\alpha = b \frac{\Gamma}{2}$: rapport de la demi-largeur de la résonance à la largeur de la distribution de vitesse.

L'intensité du spéculaire s'écrit avec $H(\alpha,v)$:

$$I(\theta_i,\bar{\theta}_i) = g(\theta_i,\bar{\theta}_i)\ (1 - \beta\ H(\alpha,v(\theta_i)) \qquad (32)$$

Selon la valeur du paramètre α, il existe différentes expressions approchées de $H(\alpha,v)$ (cf. "Plasma Diagnostics", W. Lochte, Holte Greven, page 127). Dans les cas à considérer pratiquement, les valeurs de α sont supérieures à 1, c'est-à-dire que les résonances sont toujours plus larges que la distribution des vitesses. Avec les valeurs numériques précédentes : Γ = 0,1 meV = 0,4 Å^{-1} et 1/b = 0,2 Å^{-1} on a α = 1. Pour les résonances plus larges de la face 115 on aura $\alpha > 1$. Les résonances que l'on étudie sont telles qu'il n'existe pas, même de façon semi-analytique, d'expression pour $H(\alpha,v)$.

Cependant, on peut relier la largeur à mi-hauteur du profil $H(\alpha,v)$ avec la largeur de la résonance Γ et celle de la distribution de vitesse σ_v, à l'aide de la relation semi-empirique : ("Astrophysical Quantities, C.W. Allen, page 81) :

$$\Gamma_{ob} \simeq \left(\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + 2{,}8\ \sigma_v^2\right)^{1/2} + \frac{\Gamma}{2} \qquad (33)$$

On a pu vérifier que cette expression donne des résultats très voisins de ceux obtenus par une déconvolution gaussienne, notamment à cause du fait que l'élargissement dû au détecteur, qui n'est pas pris en compte dans l'expression (33), est faible pour la plupart des résonances étudiées sur les faces 113 et 115.

TABLEAU A.II

		σ_v	$(\sigma_v^2+\sigma_{\theta,H}^2)^{1/2}$
Face 113	$\bar{k}_i = 6{,}4$ $\overline{\theta_{iR}} = 60{,}5°$	0,12°	0,15°
	$\bar{k}_i = 11$ $\overline{\theta_{iR}} = 64{,}5°$	0,20°	0,22°
Face 115	$\bar{k}_i = 6{,}4$ $\overline{\theta_{iR}} = 64°$	0,22°	0,24°
	$\overline{\theta_{iR}} = 72°$	0,23°	0,25°
	$\bar{k}_i = 11$ $\overline{\theta_{iR}} = 71{,}5°$	0,08°	0,13°

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] R. CAMPARGUE, Thèse Doctorat ès Science, Paris (1970), Rapport CEA R 4213 (1972).

[2] C. KITTEL, Introduction to Solid State Physics (John Wiley, 1968).

[3] N. PAPANICOLAOU, Thèse Doctorat 3ème cycle, Université Paris XI, Orsay (1979).

[4] Y. LE CRUER, Y. LEJAY, Le Vide 165 (1980).

[5] G. ARMAND, J.R. MANSON, Phys. Rev. Letters 43 (1979), 1839.

[6] R.I. MASEL, R.P. MERRILL, W.H. MILLER, Phys. Rev. B 12 (1975) 5545.

[7] G. ARMAND, J.R. MANSON, Phys. Rev. B 18 (1978) 6510.

[8] N. GARCIA, N. CABRERA, Proceeding of the 3rd International Conference on Solid Surfaces, Vol. 1 (1977) 379.

[9] U. GARIBALDI, A.C. LEVI, R. SPADICINI, G.E. TOMMEI, Surface Science 48 (1975) 649.

[10] V. CELLI, N. GARCIA, J. HUTCHISON, Surface Science 87 (1979) 112.

[11] J.L. BEEBY, J. Phys. C 4 (1971) L 359.

[12] G. ARMAND, J.R. MANSON, Surface Science Letters, à paraître.

[13] G.G. KLEIMAN, U. LANDMAN, Phys. Rev. B 8 (1973) 5484.

[14] E. ZAREMBA, W. KOHN, Phys. Rev. B 15 (1977) 1769.

[15] N. ESBJERG, J.K. NORSKOV, Phys. Rev. Letters 45 (1980) 807

[16] E. ZAREMBA, W. KOHN, Phys. Rev. B 13 (1976) 2270.

[17] L.W. BRUCH, H. WATANABE, Surface Science 63 (1977) 619.

[18] M.W. COLE, T.T. TSONG, Surface Science 69 (1977) 325.

[19] C. SCHWARTZ, M.W. COLE, J. PLIVA, Surface Science 75 (1978) 1.

[20] W.H. WEINBERG, R.P. MERRILL, J. Vac. Sci. and Technol. 8 (1971) 718.

[21] B. DONOVAN, J.F. ANGRESS, Lattice Vibrations (Chapman and Hall, 1971).

[22] J. CALLAWAY, Quantum Theory of the Solid State, Part A (Academic Press, 1974).

[23] A.C. LEVI, H.G. SUHL, Surface Science 88 (1979) 221.

[24] G. ARMAND, Journal de Physique 38 (1977) 989.

[25] G. ARMAND, Communication privée.

[26] T. KIHARA, Physical chemistry, an advanced Treatise, Vol. 5 (Academic Press, 1970).

[27] G. ARMAND, J.R. MANSON, Surface Science 80 (1979) 532.

[28] J.S. HUTCHISON, Phys. Rev. B 22 (1980) 5671.

[29] J. LAPUJOULADE, Y. LE CRUER, M. LEFORT, Y. LEJAY, E. MAUREL, Phys. Rev. B 22 (1980) 5740.

[30] D.R. HAMANN, Phys. Rev. Letters 46 (1981) 1227.

[31] B. SALANON, à paraître dans Surface Science.

[32] G. BOATO, P. CANTINI, C. GUIDI, R. TATAREK, G.P. FELCHER, Phys. Rev. B 20 (1979) 3957.

[33] N. GARCIA, Journal of Chemical Physics 65 (1976) 2824.

[34] K.L. WOLFE, J.H. WEARE, Phys. Rev. Letters 41 (1978) 1663.